



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

ULB

Eigenschaften und Anwendungen von Dünnschicht-Elektretmaterialien

Emmerich, Florian
(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00012056>

Lizenz:



CC-BY-NC 4.0 International - Creative Commons, Attribution Non-commercial

Publikationstyp: Ph.D. Thesis

Fachbereich: 18 Department of Electrical Engineering and Information Technology

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/12056>

Eigenschaften und Anwendungen von Dünnschicht-Elektretmaterialien

Properties and applications of thin film electrets

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

Dissertation von Florian Emmerich aus Oberbessenbach

November 2019 – Darmstadt – D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Eigenschaften und Anwendungen von Dünnschicht-Elektretmaterialien
Properties and applications of thin film electrets

Dissertation von Florian Emmerich aus Oberbessenbach

- 1. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Gerhard M. Sessler
- 2. Gutachten: Prof. Dr. mont. Mario Kupnik
- 3. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Christiane Thielemann

Tag der Einreichung: 23. November 2019

Tag der Prüfung: 06. Mai 2020

Darmstadt — D 17

Eigenschaften und Anwendungen von Dünnschicht-Elektretmaterialien

vom Fachbereich
Elektrotechnik und Informationstechnik
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

Dissertation
von

M. Eng. Florian Emmerich

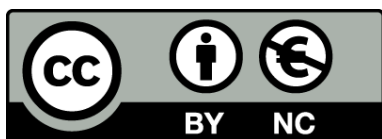
geboren am 24. Juni 1986
in Aschaffenburg

Erstgutachter:	Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Gerhard M. Sessler
Zweitgutachter:	Prof. Dr. mont. Mario Kupnik
Drittgutachter:	Prof. Dr.-Ing. Christiane Thielemann

Tag der Einreichung:	23. November 2019
Tag der mündlichen Prüfung:	06. Mai 2020

Emmerich, Florian: *Eigenschaften und Anwendungen von Dünnschicht-Elektretmaterialien*
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TU Prints: 2020
Tag der mündlichen Prüfung: 06. Mai 2020

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints, E-Publishing-Service der TU-Darmstadt.
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:
Namensnennung-Nicht kommerziell 4.0
<http://creativecommons.org/licences/by-nc/4.0/>

Erklärung zur Dissertation

§ 8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§ 8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§ 9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§ 9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Oberbessenbach, den 28. Mai 2020

(Florian Emmerich)



Vorwort und Danksagung

Vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter im BioMEMS-Labor der Technischen Hochschule Aschaffenburg sowie am Fachbereich Elektro- und Informationstechnik (ETIT) der Technischen Universität Darmstadt. Möglich wurde diese kooperative Arbeit durch Finanzierungen aus dem Zentrum für Wissenschaftliche Services (ZeWiS) der Hochschule Aschaffenburg und des BMBF-Projektes HARVIS.

Ich bedanke mich herzlich bei Frau Prof. Dr.-Ing. Christiane Thielemann vom BioMEMS-Labor der Technischen Hochschule Aschaffenburg, die mir die Gelegenheit gab, auf diesem spannenden und interdisziplinären Gebiet zu arbeiten. Während meiner Arbeit genoss ich sehr große Freiräume bei der Umsetzung meiner Ideen und wurde durch ihre stetige Diskussionsbereitschaft unterstützt. Ohne die damalige Nachfrage nach meinem Interesse an einer Master-Arbeit im BioMEMS-Labor, hätte ich wohl nie den Weg zu einer Promotion eingeschlagen.

Ebenso bedanke ich mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Dr. h.c. Gerhard M. Sessler vom Fachbereich ETIT der Technischen Universität Darmstadt, der mir für die Aufladung und Charakterisierung von Proben seine Labore zur Verfügung stellte und mich während der Arbeit durch seine enorme Expertise auf diesem Fachgebiet immer wieder unterstützte. Schließlich bedanke ich mich auch noch bei Herrn Prof. Dr. mont. Mario Kupnik für die Übernahme des Korreferates.

Weiterhin danke ich allen ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern des BioMEMS-Labors der Technischen Hochschule Aschaffenburg. Während meiner Zeit in der Arbeitsgruppe konnte ich an vielen spannenden Diskussionen teilhaben, äußerst interessante Projekte begleiten und auch Freundschaften knüpfen. Besonders hervorheben möchte ich Christoph Nick, der mir während unserer gemeinsamen Zeit in Gebäude 26, Gebäude 40, im Reinraum und in China viele gute Ideen mit auf den Weg gab und mich auch jetzt noch durch sein aktives Korrekturlesen unterstützt. Dennis Flachs danke ich für die Unterstützung in der letzten Phase meiner Promotion – viel Erfolg bei deiner. Janis Uhrig danke ich für die schönen Konferenzen in Prag. Robert Bestel, Margot Mayer, Johannes Frieß und Manuel Ciba danke ich für die zahlreichen Diskussionen und die schöne Zeit.

Außerdem gilt mein Dank den Studenten Peter Bathon, Jessica Zink, Christopher Polt, Christina Hock, Oliver Smolin, Daniel Maaß, Andreas Matthias, Johannes Stoll, Janis Uhrig und Zifan Zeng, die mich entweder in meinen Forschungen unterstützten oder mir die Gelegenheit gaben, mich durch deren Betreuung weiter zu entwickeln.

Den Professoren Dr. rer. nat. Ralf Hellmann, Dr. rer. nat. Michael Kaloudis und Dr.-Ing. Ulrich Bochtler von der Technischen Hochschule Aschaffenburg danke ich für den Zugang zu ihrer Laborausstattung. In diesem Zuge gilt mein Dank auch Timo Schreck, Stefan Belle, Gian-Luca Roth und Armin Huth, die mir in den jeweiligen Laboren mit Rat, Tat und vor allem Zeit zur Seite standen. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof. von Seggern sowie Dr. Sergey Zhukov, welche mich bei der Aufladung der FEP-Proben an der Technischen Universität Darmstadt unterstützten.

Ebenfalls möchte ich mich für die Miniaturisierung der Anzahl der Rechtschreib- und Grammatikfehler in dieser Arbeit bei Philipp Wagner, Egon Emmerich und AK bedanken. Gleichmaßen bedanke ich mich bei meiner Familie für die dauerhafte Unterstützung, besonders seit Beginn des Studiums.

Abschließend gilt mein besonderer Dank natürlich noch meiner lieben Corey, die mehr als jeder andere in den zweifelhaften Genuss kam, die Hoch- und Tiefphasen einer Promotion hautnah mitzuerleben. Danke.

Oberbessenbach, den 23. November 2019

(Florian Emmerich)

Zusammenfassung

Miniaturisierung ist der Motor, der die beinahe unvorstellbare Entwicklung der Elektronik seit nun mehr als 50 Jahren antreibt. Begonnen mit der Erfindung des Transistors wurde die Miniaturisierung von Bauelementen das Zuggpferd für die Erfüllung des Mooreschen Gesetzes, welches bis heute Bestand hat. Dies war jedoch nur möglich, da elektrostatische Größen so skalieren, dass deren volumenbezogene Leistungsdichte mit jeder weiteren Miniaturisierung wächst. Durch diesen Skalierungsvorteil wurden neuartige Technologien wie kapazitive Mikrofone oder Flash-Speicher entwickelt, die sich elektrostatische Prinzipien zunutze machen. In diesem Zusammenhang befasst sich diese Arbeit mit der Skalierung elektrostatischer Materialien, die auch unter dem Begriff „Elektrete“ bekannt sind. Schwerpunkt liegt dabei auf der Änderung der elektrischen Eigenschaften, die sich bei der Miniaturisierung ergeben und dadurch Vorteile in verschiedenen Anwendungsbereichen bieten. So werden drei unterschiedliche Größenordnungsbereiche untersucht: nano-skalige Materialien, nano-strukturierte Materialien und mikro-strukturierte Materialien.

Im ersten Anwendungsfeld wurden Untersuchungen an Mehrschicht-Elektretmaterialien durchgeführt, die aufgrund ihres Aufbaus für eine besonders gute Ladungsspeicherfähigkeit bekannt sind. Jedoch ist es mit herkömmlichen Methoden zur Charakterisierung von Elektretmaterialien nicht möglich, solche Mehrschichtsysteme mit Strukturgrößen im Bereich von wenigen 100 nm zu untersuchen. Um solche Mehrschichtsysteme besser verstehen zu können, wurde deshalb eine neue Methode entwickelt, die sich die hohe Auflösungsfähigkeit eines Raster-Kraft-Mikroskops zunutze macht. Dabei findet die Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie Anwendung, um elektrostatische Potenziale mit einer Auflösung von unter 100 nm zu messen. Die Fähigkeit der Methode, Informationen über die Position der gespeicherten Ladung im Material zu erhalten, konnte durch theoretische Betrachtungen sowie Finite-Elemente-Simulationen der Feldverteilung bestätigt werden. An einem durch plasmaunterstützte Gasphasenabscheidung hergestellten Mehrschicht-Modellsystem wurden anschließend Messungen an Corona-geladenen Proben durchgeführt. Um ein tieferes Eindringen der Ladungen in das Mehrschichtsystem zu bewirken, wurden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert. Anschließend wurden erneut Messungen an den temperierten Proben durchgeführt, um eine Verschiebung der Ladung zu überprüfen. Durch Analyse der Feldverteilung in den jeweiligen Schichten konnte in Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen eine Bewegung der Ladung und somit des Ladungsschwerpunktes in Richtung der ersten Grenzschicht nachgewiesen werden. Somit ermöglicht diese neue Methode erstmals eine hochauflösende Untersuchung der Ladungsverteilung in nano-skaligen Mehrschichtelektreten und bietet sich als Ergänzung zu konventionellen Methoden an, die nicht in diesen Auflösungsbereich vordringen können. Durch den Einsatz von Messspitzen mit kleinerem Durchmesser sowie höherem Aspektverhältnis und elaborierter Algorithmen zur Signalentfaltung kann die Auflösung dieser Methode sogar noch in den Bereich von unter 50 nm gebracht werden. Dies eröffnet die Möglichkeit, Speicherstellen in Mehrschichtelektreten räumlich aufgelöst zu untersuchen, was für eine Optimierung der Ladungsspeichereigenschaften nützlich ist.

Der zweite Teil der Arbeit nutzt die hohe Auflösungsfähigkeit des Raster-Kraft-Mikroskops zur Herstellung elektrostatischer Nanostrukturen und leitet aus den gewonnenen Erkenntnissen neuartige Rapid-Prototyping-Anwendungen ab. Mit der Spitze eines Raster-Kraft-Mikroskops konnten positive und negative Ladungen lokal in dielektrische Dünnschichtmaterialien injiziert und anschließend mit der Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie sichtbar gemacht werden. Die so entstandenen elektrostatischen Nanostrukturen besitzen Größen ab 150 nm. Im sogenannten Nanoxerografie-Prozess wurden dann durch elektrostatische Anziehung ligandenfreie, negativ

geladene Gold-Nanopartikel mit einer Partikelgröße von 2-10 nm abgeschieden, sodass Linienstrukturen mit einer minimalen Strukturbreite von 200 nm sowie großflächige Strukturen hergestellt werden konnten.

Diese Strukturen bilden wiederum die Basis für zwei neuartige Strukturierungs-Prozesse zur Herstellung von polymeren und metallischen Nano- und Mikrostrukturen. Das erste Verfahren nutzt das geänderte thermische Zersetzungsverhalten von PMMA sobald dieses in Kontakt mit Nanopartikeln kommt. So können PMMA-Dünnschichten mit diesem Verfahren maskenlos und ohne den Einsatz von Reinraumtechnik im Mikrometerbereich strukturiert werden. Im Laboreinsatz kann diese Methode eine Alternative zur klassischen Fotolithografie darstellen. Im zweiten Verfahren werden lokal abgeschiedene Gold-Nanopartikel aufgeschmolzen, um leitfähige Nanostrukturen herzustellen. Da der Schmelzpunkt von nano-skaligen Partikeln weit unter dem von klassischen Festkörpern liegt, kann das Gold aufschmelzen, ohne die darunterliegende polymere Dünnschicht zu beschädigen. Beide Verfahren können durch den Einsatz von elektrischem Mikro- und Nanokontaktstempeln in größerem Maßstab für Strukturen von einigen 10 cm^2 eingesetzt werden. Somit eignen sich die präsentierten Technologien zur schnellen Herstellung von Nano- und Mikrostrukturen, ohne dass eine aufwendige Prozessierung oder kostenintensives Equipment notwendig ist.

Im dritten Anwendungsfeld wird die Miniaturisierung von sogenannten Piezoelektreten untersucht, welche für die Umwandlung von mechanischer Bewegungsenergie in elektrisch nutzbare Energie verwendet werden. Mit Hilfe von Piezoelektreten ist es möglich, die positiven Eigenschaften piezoelektrischer Keramiken auf polymere Materialien zu übertragen, ohne deren negative Eigenschaften wie teure Prozessierung und Brüchigkeit zu übernehmen. Um die volumenbezogene Leistungsdichte dieser Piezoelektrete zu erhöhen wurde erstmals die Miniaturisierung der Strukturgrößen dieser Materialien in den Mikrometerbereich theoretisch und anwendungsbezogen untersucht. Eine theoretische Betrachtung der zu erwartenden Eigenschaften zeigte, dass sowohl für bipolare als auch für unipolare Modellsysteme die Leistungsfähigkeit als Sensorelement mit kleineren Strukturgrößen zunimmt. Da die etablierten Fertigungsverfahren jedoch nicht in der Lage sind, auf einfache Weise laterale Strukturgrößen unter $500\text{ }\mu\text{m}$ sowie vertikale Strukturgrößen unter $100\text{ }\mu\text{m}$ herzustellen, wurde ein Mikro-System-Technik-basierter Ansatz zur Herstellung von mikro-strukturierten Piezoelektreten entwickelt. Durch die Weiterentwicklung des etablierten Thermoforming-Verfahrens konnten alle Strukturgrößen der Piezoelektrete, sowohl vertikal als auch lateral, mit einer Genauigkeit von wenigen Mikrometern hergestellt werden. Dafür wurden die Vorlagen für das Thermoformen, auch Master genannt, aus einem bis zu $250\text{ }\mu\text{m}$ dicken Fotolack hergestellt. Das thermische Verschweißen der Folien, welches aufgrund der hohen Temperaturen den Fotolack-Master beschädigen könnte, wurde durch alternative Prozesse wie integrierte Mikro-Heizer oder einen neuartigen Laser-Schweiß-Prozess ersetzt. Die Charakterisierung der miniaturisierten Piezoelektrete hinsichtlich ihrer d_{33} -Koeffizienten, ihres Frequenzverhaltens und ihrer Leistungsausbeute zeigte deutlich verbesserte Eigenschaften im Vergleich zu makroskopischen Systemen. Somit stellt sich die Miniaturisierung im Hinblick auf einen industriellen Einsatz als doppelter Vorteil heraus, da sie sowohl einen geringeren Volumenverbrauch als auch eine erhöhte volumenbezogene Leistungsdichte mit sich bringt. Dies prädestiniert diese Technologie für den Einsatz in mobilen Anwendungen.

Zusammengefasst wurden in dieser Arbeit mehrere Technologien auf Grundlage der Miniaturisierung von elektrostatischen Systemen entwickelt, um dadurch bestehende Verfahren bzw. Prozesse zu erweitern oder zu verbessern. Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, dass die vorgestellten Verfahren neue Möglichkeiten für zukünftige Anwendungen sowie weitere Anknüpfungspunkte zur Optimierung und den zukünftigen Einsatz von Elektretmaterialien bieten.

Abstract

Miniaturization has been the engine driving the almost unimaginable development of electronics throughout the last 50 years. Starting with the invention of the first transistor, miniaturization of components has become the driving force fulfilling Moore's Law, which is still valid today. All this has only been possible due to the fact that electrostatic forces scale down in a way that miniaturization increases the volume-related power-density. This has led to the development of novel technologies, such as capacitive microphones or flash memories, utilizing electrostatic principles. In this context, this work deals with the scaling of electrostatic materials, also known as electrets. Emphasis is placed on the electrical properties resulting from the miniaturization of the materials with respect to several fields of application. Three different orders of magnitude are investigated: nano-scale materials, nano-structured materials and micro-structured materials.

First, investigations were carried out on multilayer electret materials which are known for particularly good charge storage capability due to their internal structure. However, conventional methods for characterizing electret materials do not allow for studying such multilayer systems with feature sizes in the range of a few 100 nm. In order to better understand such multi-layer systems, a new method was developed utilizing the high-resolution of an atomic-force-microscope. Kelvin-probe-force-microscopy was used to visualize electrostatic potentials with a resolution of less than 100 nm. The ability of the instrument to obtain information about the position of the stored charge inside the material was confirmed by theoretical considerations as well as finite-element-simulations of the field distribution. Subsequent measurements on corona-charged samples were carried out on a multilayer model system produced by means of plasma-assisted vapor deposition. To initiate a movement of the charge inside the multilayer system, the samples were stored at different temperatures. Subsequently, measurements were again carried out on the tempered samples in order to observe a movement of the charge. By analyzing the field distribution in the respective layers, a movement of the charge and thus a movement of the charge-centroid in the direction of the first interface could be detected in accordance with simulation results. Thus, this new method allows for a high-resolution investigation of the charge distribution in nano-scale multilayer electrets for the first time and is a valuable addition to conventional methods. Using smaller diameter and higher aspect-ratio probes and sophisticated algorithms for signal deconvolution the resolution of this method can even be reduced to less than 50 nm. Such improvement would even allow for spatially determining the position of stored charges in multilayer electrets, which is highly beneficial for optimizing their charge storage characteristics.

The second part of this work uses the high-resolution capability of the atomic force microscope to produce electrostatic nanostructures that are subsequently used to derive two novel rapid-prototyping approaches. With the tip of the atomic-force-microscope, positive and negative charges were locally injected into dielectric thin film materials and then visualized using Kelvin-probe-force-microscopy. These generated electrostatic nanostructures have sizes starting from 150 nm. In the so-called nanoxerography process, ligand-free, negatively-charged gold nanoparticles with a particle size of 2-10 nm were deposited by means of electrostatic attraction, producing line structures with a minimum structure width of 200 nm or large-area structures of several μm^2 .

These structures in turn form the basis of two novel structuring processes for the production of polymeric and metallic nano- and microstructures. The first method utilizes the altered thermal decomposition behavior of PMMA, when being in contact with nanoparticles. PMMA thin films can thus be patterned maskless and without the use of clean room technology with sizes in the micrometer range. In a laboratory this could be an alternative to classical photolithography. In

the second method, locally deposited gold nanoparticles were melted to produce conductive nanostructures. Since the melting point of nano-scale particles is far below that of classical solids, the gold can be melted without damaging the underlying polymeric thin film. Both methods can be used on a larger scale by using micro- and nano-contact-stamping for structures of a few 10 cm^2 . Thus, the presented technologies are suitable for the rapid production of nano- and microstructures, without the need for elaborate processing or expensive equipment.

Third, the miniaturization of so-called piezoelectrets was investigated, which are used for the conversion of mechanical kinetic energy into electric power. By using piezoelectrets it is possible to transfer the positive properties of piezoelectric ceramics to polymeric materials without adopting their negative properties, such as expensive processing and brittleness. In order to increase the volume-related power-density of these piezoelectrets, the miniaturization of the structures of these materials into the micrometer range was investigated both theoretically and application-related for the first time. Theoretical analysis of the expected properties using a bipolar and a unipolar model system showed that the performance as a sensor element with smaller feature sizes increases in both cases. However, since the researched fabrication methods are not able to easily produce lateral structures below $500\text{ }\mu\text{m}$ and vertical structures below $100\text{ }\mu\text{m}$, a micro-system technology-based approach for the fabrication of microstructured piezoelectrets has been developed. Through further development of the established thermoforming process, all structure sizes of the piezoelectret, both vertically and laterally, could be produced with an accuracy of a few micrometers. For this purpose, the templates for thermoforming, also called master, were produced using a photoresist of up to $250\text{ }\mu\text{m}$ thickness. Thermal bonding of the FEP-layers, which could damage the photoresist master, was replaced by alternative processes such as integrated micro-heaters or a novel laser-bonding process. The characterization of the miniaturized piezoelectrets with respect to d_{33} -coefficients, frequency response and power-yield showed significantly improved properties compared to macroscopic systems. Thus, miniaturization proves to be a double advantage in terms of industrial use as it offers both lower volume consumption and increased volume-related power density. This predestines this technology for use in mobile applications.

In summary, several technologies based on the miniaturization of electrostatic systems have been developed in this work in order to extend or improve existing processes. The results of the work show that the presented methods offer new possibilities for future applications as well as alternative starting points for optimization and future use of electret materials.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Grundlagen der Elektrostatik	2
1.2	Skalierungseffekte und Miniaturisierung in der Elektrostatik	5
1.3	Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	8
2	Elektrete	11
2.1	Klassifizierung von Elektreten	11
2.2	Materialien	14
2.2.1	Anorganische Elektrete	14
2.2.2	Organische Elektrete	15
2.3	Aufladungsmethoden	16
2.3.1	Thermische Aufladung	16
2.3.2	Corona-Aufladung	17
2.3.3	Elektronenstrahl Aufladung	18
2.3.4	Triboelektrische Aufladung	19
2.3.5	Weitere Methoden	20
2.4	Charakterisierungsmethoden	21
2.4.1	Direkte Methoden: thermisch stimulierte und Kelvin-Sonden-Messungen	23
2.4.2	Indirekte Methoden: Messung der Ladungsverteilung	24
3	Raster-Kraft-Mikroskop-basierte elektrostatische Charakterisierungsmethoden	27
3.1	Raster-Kraft-Mikroskopie	27
3.1.1	Kontakt-Modus	29
3.1.2	Oszillierende Modi	30
3.1.3	Signalarten	32
3.2	Elektrostatische Messmethoden der Raster-Kraft-Mikroskopie	33
3.2.1	Elektrostatische-Kraft-Mikroskopie	33
3.2.2	Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie	34
4	Methodenentwicklung zur Charakterisierung der Ladungsverteilung in nano-skaligen Dünnschicht-Elektretmaterialien	37
4.1	Prinzip zur Messung von Dünnschicht-Elektreten	38
4.2	Modellsystem Oxid / Nitrid / Oxid	38
4.3	Probenherstellung	38
4.4	Analytische und numerische Lösung der Feldverteilung	41
4.5	Untersuchung des Modellsystems mit Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie	44
4.6	Diskussion der Ergebnisse	48
4.7	Fazit	50
5	Nano-strukturierte Elektretmaterialien	51
5.1	Nanoxerografie	51
5.2	Elektrostatische Nano-Strukturierung von Dünnschichten	53

5.3	Elektrostatische Deposition von Gold-Nanopartikeln	54
5.4	Anwendungen nano-strukturierter Elektretmaterialien	56
5.4.1	Top-Down-Ansatz zur Strukturierung von PMMA-Dünnschichten	56
5.4.2	Bottom-Up-Ansatz zur Herstellung metallischer Nanostrukturen	58
5.4.3	Fazit	60
6	Mikro-strukturierte Elektretmaterialien	61
6.1	Methoden des Mikro-Energy-Harvesting	61
6.2	Piezoelektrete	63
6.2.1	Piezoelektrizität	64
6.2.2	Piezoelektrizität in Polymeren	67
6.2.3	Modellsystem für Piezoelektrete	67
6.2.4	Einordnung der Forschung an Piezoelekturen	70
6.3	Entwicklung der Piezoelektrete	70
6.3.1	Geschäumte Piezoelektrete	70
6.3.2	Strukturierte Piezoelektrete	72
6.3.3	Eigenschaften von Piezoelekturen	73
6.4	Modellbildung zu mikro-strukturierten Piezoelekturen	74
6.4.1	Laterale Miniaturisierung von Piezoelekturen	75
6.4.2	Vertikale Miniaturisierung von Piezoelekturen	76
6.4.3	Eigenschaften unipolarer Piezoelektrete	80
6.4.4	Unterschiede zwischen unipolaren und bipolaren Piezoelekturen	82
6.4.5	Fazit zur Miniaturisierung von Piezoelekturen	85
6.5	Herstellung miniaturisierter Piezoelektrete	85
6.5.1	Übersicht möglicher Herstellungsverfahren	86
6.5.2	Prozess zur Herstellung miniaturisierter Piezoelektrete	87
6.5.3	Herstellung des Thermoforming-Masters	88
6.5.4	Thermoformen von FEP-Folien	90
6.5.5	Verschweißen von FEP-Folien	91
6.5.5.1	Thermisches Verschweißen	91
6.5.5.2	Verschweißen mit integrierten Mikro-Heizern	92
6.5.5.3	Verschweißen mit Piko-Sekunden-Laser	95
6.5.5.4	Vergleich der Verfahren zum Verschweißen von FEP	98
6.5.6	Aufladen der Piezoelektrete	98
6.5.7	Prozess zur Fertigung bipolarer Piezoelektrete	99
6.5.8	Prozess zur Fertigung unipolarer Piezoelektrete	99
6.5.9	Fazit zum Herstellungsverfahren miniaturisierter Piezoelektrete	100
6.6	Charakterisierung miniaturisierter Piezoelektrete	100
6.6.1	Versuchsreihen, Probenlayout und Charakterisierungsaufbau	101
6.6.2	Geometrische Charakterisierung der hergestellten Strukturen	102
6.6.3	Quasistatische Charakterisierung der Piezoelektrete	104
6.6.4	Dynamische Charakterisierung der Piezoelektrete	107
6.6.5	Fazit zur Leistungsfähigkeit miniaturisierter Piezoelektrete	112

6.7 Anwendung als Energy-Harvester	113
7 Zusammenfassung und Ausblick	117
7.1 Zusammenfassung und Diskussion.....	117
7.1.1 Charakterisierung der Ladungsverteilung in nano-skaligen Dünnschicht-Elektretmaterialien.....	117
7.1.2 Nano-strukturierte Elektretmaterialien	118
7.1.3 Mikro-strukturierte Elektretmaterialien	118
7.2 Ausblick.....	119
7.2.1 Auflösungsverbesserung bei der Bestimmung des Ladungsschwerpunktes durch Entfaltung von KPFM-Messungen	119
7.2.2 Anwendungen von lokal abgeschiedenen Nanopartikel-Strukturen.....	120
7.2.3 Anwendungen miniaturisierter Piezoelektrete	120
7.2.3.1 Multiresonante Piezoelektrete durch laterale Miniaturisierung	121
7.2.3.2 Analyse des mechanischen Verhaltens von Piezoelektreten.....	122
Literaturverzeichnis	123
A Auswertung der Literatur zu FEP-basierten Piezoelektreten	143
B Software-Tool zur Prognose der Eigenschaften von Piezoelektreten	147
C Berechnung der Materialverdünnung thermogeformter Folien	149
D Technische Spezifikationen der verwendeten Materialien	151
E Berechnung der Kapazität unipolarer Piezoelektrete	152
Publikationsliste	153
Wissenschaftlicher Werdegang	155



Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFM	Atomic Force Microscope Raster-Kraft-Mikroskop
AFM-CW	Atomic Force Charge Writing
COC	Cyclic olefin copolymer Cycloolefin-Copolymere
CVD	Chemical Vapor Deposition Chemische Gasphasenabscheidung
CVM	Capacity Voltage Method Kapazitäts-Spannungs-Methode
Dev	Development Entwicklung
EFM	Electrostatic Force Microscope Elektrostatische-Kraft-Mikroskopie
EH	Energy-Harvesting Energieernten
ETMF	Electro-thermo-mechanical Film Elektro-thermo-mechanischer Film
EXP	Exposure Belichtung
e- μ CP	Electrical micro-contact-printing Elektrisches Mikro-Kontakt-Stempeln
FEM	Finite Elements Method Finite-Elemente-Methode
FEP	Fluorethylenpropylene
HB	Hard Bake
HMDS	Hexamethyldisilazane
IOT	Internet of Things Internet der Dinge
KPFM	Kelvin Probe Force Microscope Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskop
LED	Light Emitting Diode Leuchtdiode
LIMM	Laser Intensity Modulation Method Laser-Intensitäts-Modulation
LIPP	Laser Induced Pressure Pulse Laser-induzierter Druckpuls
MEH	Micro EH Mikro-Energieernten
ONO	Silizium-Oxid / Silizium-Nitrid / Silizium-Oxid
PEA	Pulsed Electroacoustic Method Gepulste, elektroakustische Methode

Abkürzung	Bedeutung
PECVD	Plasma Enhanced CVD Plasmaunterstütztes CVD
PET	Polyethylene
PEN	Polyethylenaphthalat
PMMA	Polymethylmethacrylate
PP	Polypropylene
PPS	Piezoelectrically Generated Pressure Pulse Piezoelektrisch generierter Druckpuls
PPS	Pressure Pulse Method Druckpuls Methode
PSD	Photo-stimulated Discharge Fotostimulierte Entladung
PTFE	Polytetrafluorethylene
pPTFE	Porous PTFE Poröses PTFE
PVD	Physical Vapor Deposition Physikalische Gasphasenabscheidung
PVDF	Polyvinylidenfluorid
Rem	Removal Entfernen
RMS	Root-Mean-Square Effektivwert
SB	Soft Bake
SC	Spin Coating Rotationsbeschichtung
SiO ₂	Silizium-Dioxid
Si ₃ N ₄	Silizium-Nitrid
STM	Scanning Tunneling Microscope Raster-Tunnel-Mikroskop
SVR	Surface Volume Ratio Oberflächen-Volumen-Verhältnis
TSD	Thermally Stimulated Discharge / Depolarization Thermisch stimulierte Entladung
UKP	Ultra-Kurz-Puls

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Oberfläche	m^2
a	Beschleunigung	m/s^2
a	Kugelradius zur Berechnung einer Kettenlinie	m
C	Kapazität eines Plattenkondensators	F
c	Funktion der Biegebalkenmasse	$\text{kg}^{-0,5}$
d	Abstand der Platten im Kondensator	m
d_{ij}	richtungsabhängiger piezoelektrischer Koeffizient	pC/N
D, \vec{D}	dielektrische Verschiebungsdichte und zugehöriger Vektor	As/m^2
E, \vec{E}	elektrische Feldstärke und zugehöriger Vektor	V/m
E_{el}	elektrische Energie im Plattenkondensator	J
E_0	Elektronenenergie	eV
F, \vec{F}	Kraft und zugehöriger Vektor	N
F_z^{el}	elektrostatische Kraft auf die Spitze eines Biegebalkens	N
f_0	Resonanzfrequenz eines schwingfähigen Systems	Hz
f'_0	angepasste Resonanzfrequenz eines schwingfähigen Systems	Hz
G	elektrische Leitfähigkeit	$1/(\Omega \cdot \text{m})$
k'	angepasste Federkonstanten eines Biegebalkens	N/m
k	Federkonstanten eines Biegebalkens	N/m
k	elektromechanischer Koppelkoeffizient	1
M	Masse eines Objektes	kg
p	Umgebungsdruck	Pa
P, \vec{P}	elektrische Polarisierung und zugehöriger Vektor	C/m^2
P	elektrische Leistung	W
Q	elektrische Ladung	C
q	Test-Punktladung	C
r, \vec{r}	Abstand und zugehöriger Vektor	m
\hat{r}	Einheitsvektor von r	1
S	Oberfläche	m^2
s, \vec{s}	Strecke und zugehöriger Vektor	m
T	mechanische Spannung	N/m^2
$T_{1/2}$	Halbwertszeit	s
t	Zeit	s
V	Volumen	m^3
ΔV	Potenzialdifferenz im Plattenkondensator	V
V_{CPD}	Austrittsarbeit eines Materials	V
V_{ac}	Höhe einer elektrischen Wechselspannung	V
V_{dc}	Höhe einer elektrischen Gleichspannung	V

V_z	Lennard-Jones-Potenzial	V
w_a	Breite des aktiven Bereiches eines Piezoelektreten	m
w_p	Breite des passiven Bereiches eines Piezoelektreten	m
x	Eindringtiefe von Elektronen	m
Y	Elektronen-Ausbeute	1
Y	Youngsches Modul (E-Modul)	Pa

Symbol	Bedeutung	Einheit
τ	Lebensdauer	s
ε_0	elektrische Feldkonstante	As/Vm
ε_r	relative Dielektrizitätszahl	1
ε	mechanische Dehnung	1
σ	mechanische Spannung	Pa
κ	thermische Leitfähigkeit eines Materials	W/(m · K)
π	Kreiszahl	1
ω_0	Resonanz-Kreis-Frequenz	s
σ	Gleichgewichtsabstand	m
ρ	Dichte	kg/m ³
$\rho_{effektiv}$	effektive Ladungsdichte eines Elektreten	C/m ³
$\rho_{homopolar}$	homopolarer Anteil der effektiven Ladungsdichte	C/m ³
$\rho_{heteropolar}$	heteropolarer Anteil der effektiven Ladungsdichte	C/m ³
ϕ	volumenbezogene Leistungsdichte	W/m ³
φ	elektrostatisches Potenzial	V
ρ	elektrische Volumenladungsdichte	C/m ³
σ	elektrische Flächenladungsdichte	C/m ²
$\sigma_{max,rem}$	maximal remanente elektrische Flächenladungsdichte	C/m ²
λ	elektrische Linienladungsdichte	C/m
γ_{SE}	Sekundär-Elektronen-Koeffizient	1
Δz	Auslenkung eines Biegebalkens	m

1 Einleitung

Zweifelsfrei kann die Entdeckung der Elektrizität als eine der Leistungen angesehen werden, welche sehr bedeutenden Einfluss auf das menschliche Leben hat. So bilden heutzutage elektrische Geräte eine zentrale Rolle im Alltag des Menschen und nur die wenigsten Aufgaben scheinen ohne sie lösbar. Globale Herausforderungen, wie die Änderung des Welt-Klimas, scheinen nur durch innovative Ideen zur Stromerzeugung und somit der Reduktion von Schadstoffen zu lösen. Hohen Feinstaubbelastungen in Innenstädten soll mit elektrischen Fahrzeugen entgegengewirkt [1] und der Energieverbrauch privater Haushalte durch intelligente Messsysteme reduziert werden [2]. Energieeinsparungen werden eher über Steigerung der Effizienz und weniger durch eine Reduktion des Verbrauchs erzielt [3]. Es scheint als könnten die meisten der großen Probleme mit ausreichend Strom gelöst werden. Eine genaue Vorstellung davon, was Strom eigentlich ist und wie Elektrizität funktioniert, existierte jedoch lange Zeit nicht.

Geschichtlich gesehen begann die Entdeckung der Elektrizität mit der Beobachtung der Entladung von atmosphärischen Potenzialunterschieden, auch Blitze genannt. Durch Blitzeinschläge in Waldgebieten kam es zu Bränden, welche dem Menschen das Feuer brachte. Dieses konnte er nutzen, um sich zu verteidigen oder sich durch das Garen von Nahrung einen entwicklungsbiologischen Vorteil gegenüber der Tierwelt zu verschaffen [4]. Nachdem der Mensch selbst Feuer erzeugen konnte, dauerte es bis zur frühen Antike bis elektrische Phänomene näher untersucht und aktiv genutzt wurden. So zeigten spezielle Steine ein besonderes Verhalten, wenn sie mit dem richtigen Material gerieben wurden. Diese Bernsteine, im griechischen „*electros*“ genannt, führten zur heutigen Verwendung des Wortes „*Elektron*“. Thales von Miletus schrieb seine Erfahrungen mit diesem Material nieder und berichtet, dass leichte Gegenstände wie Stroh, Papier oder Federn von solchen Bernsteinen angezogen werden können, nachdem die Steine mit Wolle gerieben wurden [5]. In vermögenden Familien wurden daraufhin Bernsteine genutzt, um damit Kleider zu säubern, ähnlich den heutigen Kleiderbürsten [6], was der erste verbreitete Einsatz von elektrostatischer Technologie gewesen sein dürfte. Nach diesen ersten grundlegenden Untersuchungen dauerte es jedoch erneut über 2.000 Jahre bis intensive Forschungen weitere Einblicke in die Elektrizitätslehre boten. So wurden im 16. Jahrhundert in England wichtige Arbeiten durchgeführt und der Begriff „*electricity*“ (dt. *Elektrizität*) erstmals schriftlich erwähnt [7]. Im gleichen Jahrhundert entwickelte der deutsche Physiker Otto von Guericke die erste sogenannte „*Elektrisierungsmaschine*“, welche in der Lage war elektrische Ladungen maschinell zu trennen und somit einen Generator darstellte. In den darauffolgenden 400 Jahren entstanden zahlreiche Durchbrüche auf dem Gebiet der Elektrizität, von der Erfindung des Kondensators [8] über die Quantifizierung der Ladung [9] bis hin zur Erfindung der Glühlampe [10]. Parallel dazu entwickelte sich das theoretische Grundgerüst der Elektrotechnik, welches in der Mitte des 19. Jahrhunderts mit der Einführung der Maxwellschen Gleichungen durch James Clerk Maxwell als abgeschlossen betrachtet werden konnte [11].

Der Elektrostatik ist in der Geschichte der Elektrizität eine besondere Rolle zuzuschreiben, da dieses Phänomen für den Menschen zunächst leichter greifbar ist als die Effekte von bewegten Ladungen. In diesem Teilgebiet werden nur ruhende bzw. sich sehr langsam bewegende Ladungen betrachtet, wie sie im aufgeladenen Bernstein zu finden sind. In den Ursprüngen der Elektrizitätslehre wurden sogar nur diese Materialien als elektrisch bezeichnet, die elektrostatische Eigenschaften aufwiesen. So waren vorerst Materialien wie „*Wasser, Metalle und alle lebenden Tiere mit Ausnahme ihres Felles*“ [12] bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts als nicht elektrisch eingestuft [12]. Materialien, die über einen langen Zeitraum elektrische Ladungen speichern können und somit ein elektrostatisches Feld aussenden, werden in Anlehnung an das Wort Magnet als „*Elektret*“ bezeichnet [13]. Zu den bekanntesten Vertretern dieser Elektrete zählen heutzutage anorganische Materialien wie Siliziumdioxid oder organische Materialien wie Teflon

[13]. Im täglichen Leben finden sich Elektrete häufig in Laserdruckern, Luftfiltern oder sogenannten Elektretmikrofonen wieder [13]. Um die damit verbundenen Effekte zu verstehen, wird in diesem Kapitel zunächst das Grundgerüst der Elektrostatik behandelt. Im Anschluss daran werden die Auswirkungen der Skalierung vom makroskopischen in den mikroskopischen Raum betrachtet und ein Überblick über den weiteren Aufbau dieser Arbeit geliefert.

1.1 Grundlagen der Elektrostatik

Im Gegensatz zur Mechanik, die für den Menschen aus der täglichen Erfahrung anschaulich erscheint, sind die nicht sichtbaren Phänomene des Magnetismus und der Elektrizität schwerer zu begreifen. Dies erklärt auch den späten Einzug dieser Teilbereiche in die klassische Physik. Während die Bewegung von Körpern in der klassischen Mechanik schon seit der Antike untersucht und eingesetzt wurde, fand die Elektrizitätslehre erst im 16. Jahrhundert Einzug [14]. Der einfachste Zugang zur Elektrostatik gelingt über die Kraft, die elektrisch geladene Körper auf andere ausüben. Frühe Untersuchungen von du Fay zeigten bereits, dass weitere Materialien wie Glas oder Gummi ein ähnliches Verhalten wie Bernstein aufweisen. Solche aufgeladenen Materialien konnten sich, ähnlich wie Magnete, gegenseitig anziehen oder abstoßen [15]. Dies führte zur Annahme, dass es zwei Sorten von elektrischer Ladung gibt, welche vom amerikanischen Physiker Benjamin Franklin erstmals als positiv und negativ bezeichnet wurden [16]. Michael Faraday führte zur einfacheren und anschaulicheren Behandlung der Kraftwirkung zwischen Ladungen das sogenannte „Elektrische Feld“ ein [17]. Dieses Vektorfeld besitzt Feldlinien, die stets vom positiven zum negativen Pol laufen, wie in Abbildung 1.01 dargestellt ist. Dabei ist die Ladung stets Ursache, also Anfang und Ende, der Feldlinien. Aus deren Abstand kann die Kraftwirkung auf weitere Ladungen bestimmt werden.

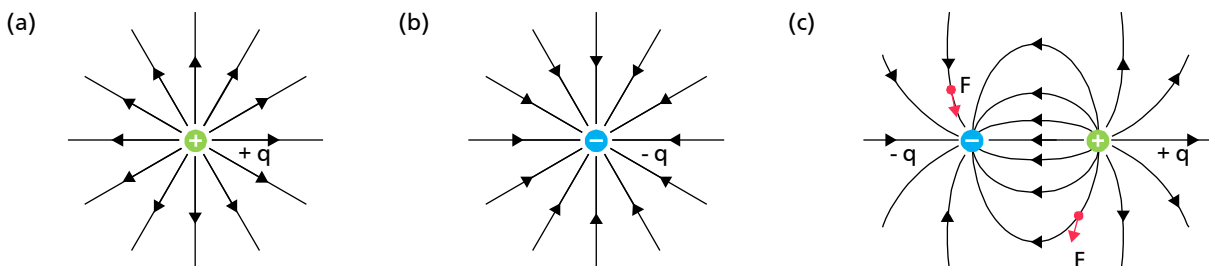


Abbildung 1.01: Graphische Darstellung zur Verdeutlichung der Kraftwirkung zwischen zwei Ladungen $+q$ und $-q$ durch elektrische Feldlinien. (a) Die Feldlinien entspringen aus positiven Ladungen und (b) enden in negativen Ladungen. Über den Abstand der Feldlinien kann eine Aussage über die Kraftwirkung und die Stärke des elektrischen Feldes E getroffen werden.

Abhängig von der Betrachtungsweise, lässt sich die elektrische Ladung in einem System in vier Formen darstellen: Gesamtladung Q , Volumenladung ρ , Flächenladung σ und Linienladung λ .

Q :	elektrische Ladung	$[Q] = C$
ρ :	elektrische Ladungsdichte	$[\rho] = C/m^3$
σ :	elektrische Flächenladungsdichte	$[\sigma] = C/m^2$
λ :	elektrische Linienladungsdichte	$[\lambda] = C/m$

In weiteren Experimenten wurde festgestellt, dass die Kraft \vec{F} , die zwischen zwei elektrisch geladenen Objekten wirkt, proportional zum Abstand zwischen den beiden Körpern und deren Ladung ist. Genauere Untersuchungen von Coulomb, der eine Präzisionswaage zur Bestimmung dieser Kraft einsetzte, zeigten eine quadratische Entfernungsabhängigkeit der Kraft zwischen

einer Punktladung Q und einer Test-Punktladung q [18]. Diese Abhängigkeit wurde im sogenannten Coulombschen Gesetz niedergeschrieben, welches in Gleichung (1.01) dargestellt ist:

$$\vec{F} = \frac{1}{4 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \pi} \cdot \frac{q \cdot Q}{r^2} \cdot \vec{r} \quad (1.01)$$

mit

ε_0 :	elektrische Feldkonstante	$[\varepsilon_0] = \text{As/Vm}$
ε_r :	relative Dielektrizitätszahl	$[\varepsilon_r] = 1$
r :	Abstand zwischen beiden Ladungen	$[r] = \text{m}$
\vec{r} :	Einheitsvektor von Q zu q	$[\vec{r}] = 1$

Mit dem Coulombschen Gesetz ist es auch möglich, den Wert für das elektrische Feld E , welches von einer Punktladung Q im Abstand r erzeugt wird, zu bestimmen. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung (1.02) dargestellt:

$$\vec{E} = \frac{Q}{4 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \pi \cdot r^2} \cdot \vec{r} \quad (1.02)$$

Physikalisch kann die Wirkung des elektrischen Feldes auf Ladungen so aufgefasst werden, dass die Kraft \vec{F} die eine Test-Ladung q im elektrischen Feld \vec{E} spürt, dem Produkt $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$ entspricht. Erst 1897 konnte durch den Physiker J. J. Thomson gezeigt werden, dass es ein Elementarteilchen gibt, welches für die meisten elektrischen Vorgänge verantwortlich ist: das Elektron [19]. Dieses Teilchen trägt eine negative Ladung, die 1909 von R. A. Millikan als Elementarladung e bezeichnet wurde und einen Wert von $1,6021766208 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ besitzt. Millikan stellte ebenfalls fest, dass jede Ladungsmenge aus einer Vielzahl von Elementarladungen besteht, was bedeutet, dass die Ladung quantisiert ist [20]. Ein negativ geladenes Objekt besitzt somit einen Überschuss an Ladung, ein positiv geladenes Objekt hat ein Mangel an Ladung.

Ein umfassendes Konstrukt, welches alle magnetischen und elektrischen Phänomene mathematisch kombiniert, wurde Mitte des 19. Jahrhunderts von James Clerk Maxwell erarbeitet [11]. Die so entstandenen „Maxwellschen Gleichungen“ liefern bis heute das Fundament der klassischen Elektrodynamik, die alle elektromagnetischen Phänomene als das Zusammenspiel von ruhenden und bewegten elektrischen Ladungen und magnetischen Feldern beschreibt. Wird die Zeitabhängigkeit dieser Gesetze außer Acht gelassen, d.h. es werden keine zeitlich oder nur sehr langsam veränderbare elektrische Felder betrachtet und magnetische Phänomene ausgeschlossen, reduziert sich der Formelsatz zu den klassischen Formeln der Elektrostatik, welche in (1.03) bis (1.05) niedergeschrieben sind:

$$\int_{\partial A} \vec{E}(\vec{r}) \cdot d\vec{s} = 0 \quad (1.03)$$

$$\int_{\partial V} \vec{D}(\vec{r}) \cdot d\vec{A} = \int_V \rho(\vec{r}) \cdot dV \quad (1.04)$$

mit

$\vec{E}(\vec{r}, t)$:	elektrische Feldstärke	$[\vec{E}] = \text{V/m}$
$\vec{D}(\vec{r}, t)$:	dielektrische Verschiebungsdichte	$[\vec{D}] = \text{As/m}^2$

und der Materialgleichung

$$\vec{D}(\vec{r}) = \varepsilon_0 \cdot \vec{E}(\vec{r}) + \vec{P}(\vec{r}) \quad (1.05)$$

$\vec{P}(\vec{r})$:	elektrische Polarisation	$[\vec{P}] = \text{C/m}^2$
----------------------	--------------------------	----------------------------

Aus diesen Gleichungen ergibt sich auch das elektrostatische Potenzial φ , welches sich gemäß (1.06) aus dem elektrischen Feld berechnet lässt:

$$\vec{E} = -\nabla\varphi \quad (1.06)$$

mit

φ : elektrostatisches Potenzial $[\varphi] = V$

Weiterhin kann aus dem elektrostatischen Potenzial über die sogenannte Poisson Gleichung, welche den Gaußschen Satz um eine Vektoroperation ergänzt, eine Aussage über die Ladungsverteilung getroffen werden [21]. Dies zeigt Gleichung (1.07):

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (1.07)$$

Nachdem es Heinrich Hertz 1886 gelang, die für die Maxwellschen Gleichungen notwendigen elektromagnetischen Wellen zu erzeugen und nachzuweisen, war das Konzept der Elektrodynamik vorerst vollständig und konnte für die Erfindung wichtiger elektronischer Komponenten genutzt werden [22]. Unter Anwendung der Gleichungen (1.01) bis (1.07) ist es möglich mit Hilfe von geometrischen Größen wie Abstand, Fläche und Volumen alle weiteren Spezialfälle zum Verhalten elektrostatischer Systeme, wie z.B. die Kondensatorgleichungen, herzuleiten.

Um die Auswirkungen einer festen Ladungsverteilung auf ein Material und die dadurch entstehenden elektrischen Felder bestimmen zu können, muss noch das Konzept der Influenz, auch elektrostatische Induktion genannt, erklärt werden. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Konzepte:

- Trifft ein elektrostatisches Feld auf einen Isolator, so kommt es zu einer Polarisierung im Isolator. Die Polarisierung bezeichnet die Ausrichtung elektrischer Dipole im Feld.
- Trifft ein elektrostatisches Feld auf einen Leiter, kommt es zu einer Ladungstrennung an der Leiteroberfläche. Dabei trennen sich bewegliche Elektronen von stationären, positiven Atomrümpfen.

Maßgeblicher Unterschied ist jedoch, dass der Leiter stets feldfrei bleibt, wohingegen in einem Isolator ein elektrisches Feld aufgebaut werden kann. Grafisch ist dieser Zusammenhang in Abbildung 1.02 dargestellt:

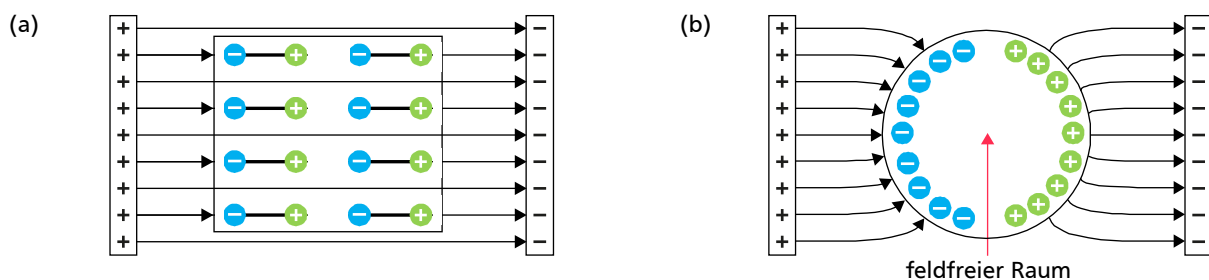


Abbildung 1.02: Influenz in einem Isolator und einem metallischen Körper. (a) Das Feld führt zu einer Ausrichtung von molekularen Dipolen im Isolator, wohingegen es in (b) zu einer Ladungstrennung an der Metalloberfläche kommt. Dies bewirkt, dass der Innenraum des Metalls stets feldfrei ist.

Die Ladungstrennung in einem Leiter durch ein elektrostatisches Feld kann auch zu einem Spezialfall führen. Wird ein Leiter solch einem Feld ausgesetzt und mit einem anderen Leiter verbunden, kann nach lösen der Verbindung eine Ladungstrennung in beiden Leitern stattfinden. Dies wird in Abbildung 1.03 dargestellt:

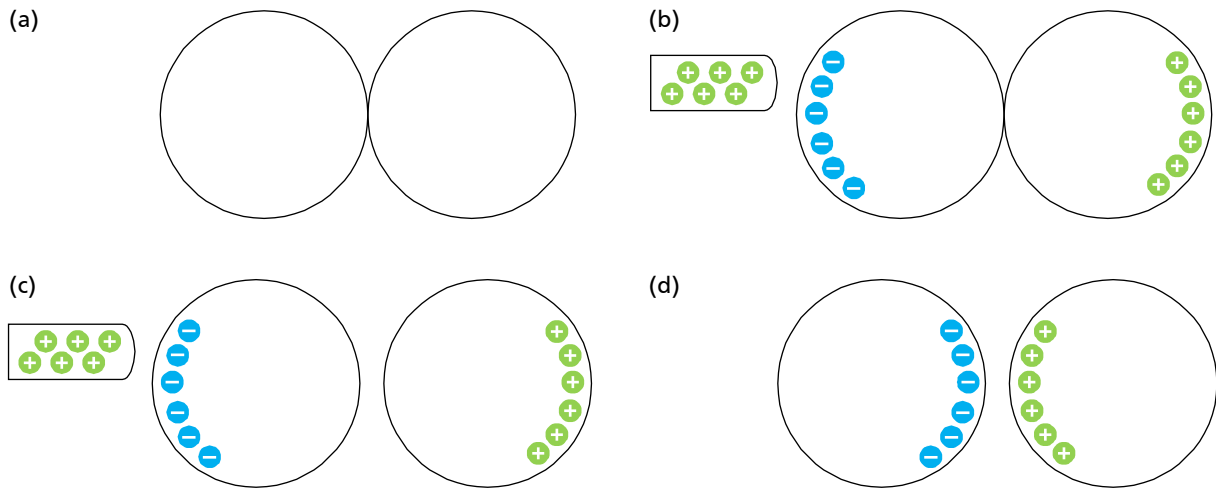


Abbildung 1.03: Ladungstrennung durch Influenz in metallischen Körpern. (a) Zwei metallische Körper befinden sich in Kontakt. (b) Das Annähern eines geladenen Stabes bewirkt eine Ladungstrennung auf den beiden Körpern. Werden die Körper in (c) getrennt, so ist ein Körper positiv und einer negativ geladen, was in (d) gezeigt wird.

Bei all diesen Vorgängen ist ein Grundprinzip der Physik zu beachten: die Ladungserhaltung, die besagt, dass bei jedem Vorgang die Summe aus positiven und negativen Ladungen stets null ergeben muss [21].

1.2 Skalierungseffekte und Miniaturisierung in der Elektrostatik

Kaum ein anderes Fachgebiet hat in den letzten Jahrzehnten einen größeren Skalierungssprung vollzogen als die Mikroelektronik. Seit der Erfindung bzw. der Herstellung der ersten Transistoren Mitte des 20. Jahrhunderts [23], konnten deren kleinste Strukturgrößen von 2 mm auf unter 7 nm reduziert werden, was mehr als fünf Größenordnungen entspricht. Einen ähnlich starken Sprung hat auch die Mikrosystemtechnik vollzogen, die neuerdings besser als Mikro- und Nano-Systemtechnik bezeichnet wird. Obwohl für Bauelemente nach einer Skalierung die gleichen physikalischen Gesetze wie vor einer Skalierung gelten, ändert sich deren Verhalten teilweise signifikant. Grund hierfür ist, dass viele physikalische Größen keinen linearen Zusammenhang zu den Abmessungen besitzen. Zur effektiven Einschätzung von Skalierungseffekten, wurde 1989 von William Trimmer eine Skalierungsmatrix eingeführt [24]. Trimmer stellt dabei die Auswirkung der Skalierung einer Variablen s auf die Größe X über die Ordnung n gemäß Gleichung (1.08) dar:

$$X := [s^n] \quad (1.08)$$

Der Fall $n = 1$ bedeutet dabei, dass eine Reduktion oder Vergrößerung der Variable s um einen Faktor Y die zugehörige Größe X ebenfalls um Y^1 verkleinert oder vergrößert. So entspricht s^3 und $Y = 10$ einem Faktor von 1.000. Durch eine Kombination von mehreren Skalierungsgrößen, lässt sich beispielsweise das Verhalten von Oberfläche S und Volumen V eines Würfels bei Skalierung der Seitenlänge l leicht darstellen:

$$S := [l^1] \cdot [l^1] = [l^2]$$

$$V := [l^1] \cdot [l^1] \cdot [l^1] = [l^3]$$

Durch Betrachtung dieser Skalierungsmatrizen lässt sich zeigen, dass sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen S/V eines Würfels, bei einer Miniaturisierung schnell zu einem höheren Wert hin verändert:

$$SVR := \frac{S}{V} = [l^{-1}]$$

Eine Reduktion der Seitenlänge l auf $0,1 \cdot l$ würde das SVR somit um einen Faktor von 10 vergrößern. Nach diesem Vorgehen lassen sich auch Skalierungsmatrizen für weitere physikalische Größen wie Kraft, Beschleunigung, Zeit oder Leistung aufstellen. Um die Auswirkung auf mehrere Größen gleichzeitig zu betrachten, kann die Skalierungswirkung auch in Matrixschreibweise beschrieben werden. Wird sie beispielsweise für die Skalierung unterschiedlicher Kräfte genutzt, ergibt sich die sogenannte Kraft-Skalierungs-Matrix F_{Skal} , welche gemäß Gleichung (1.09) definiert ist:

$$F_{Skal} := [l^F] = \begin{bmatrix} l^1 \\ l^2 \\ l^3 \end{bmatrix} \quad (1.09)$$

Mit l^1 skaliert die Kraft der Oberflächenspannung, mit l^2 die fluidische und die elektrostatische Kraft und mit l^3 die Gewichtskraft und die elektromagnetische Kraft. Um daraus Rückschlüsse auf die Eigenschaften von Mikrosystemen, welche auf unterschiedlichen Kraftwirkungen basieren können, zu treffen, müssen noch die Skalierungsvektoren für Beschleunigung und Zeit aufgestellt werden. Diese lassen sich aus den Grundgleichungen der Mechanik zur Bewegung von Körpern ableiten, indem alle Einflussgrößen auf ihren Bezug zu einer Seitenlänge l reduziert werden. In Tabelle 1.01 sind die Skalierungen von Beschleunigung und Zeit für die oben genannten Kräfte zusammengefasst.

Tabelle 1.01: Übersicht zur Skalierung von Beschleunigung, Zeit und einiger elektrostatischer Größen, welche sich durch Betrachtung eines Plattenkondensator mit Seitenlänge l ergeben [24]. Die Skalierungsmatrizen resultieren teilweise aus den Grundgleichungen der Mechanik zur Bewegung von Körpern.

Größe	Formel	Proportionalität	Skalierung
Beschleunigung	$a = \frac{F}{m}$ mit m : Masse	$a \propto [l^F] \cdot [l^{-3}]$	$a := \begin{bmatrix} l^{-2} \\ l^{-1} \\ l^0 \end{bmatrix}$
Zeit (bei gleichmäßig beschleunigter Bewegung)	$t = \sqrt{\frac{2 \cdot s}{a}} = \sqrt{\frac{2 \cdot s \cdot m}{F}}$ mit s : Strecke	$t \propto ([l^1] \cdot [l^3] \cdot [l^{-F}])^{0,5}$	$t := \begin{bmatrix} l^{1,5} \\ l^1 \\ l^{0,5} \end{bmatrix}$
Spannung im Plattenkondensator	$U = E \cdot d$ mit d : Plattenabstand E : Elektrisches Feld	$U \propto [l^1] \cdot E$	$U := [l^1]$
Kapazität im Plattenkondensator	$C = \frac{Q}{U} = \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} = \frac{\varphi}{U^2}$	$C \propto \frac{[l^3]}{[l^2]}$	$C := [l^1]$
Elektrostatische potentielle Energie im Plattenkondensator	$\varphi = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2 = \frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot V \cdot E^2$ mit ε_0 : Dielektrizitätskonstante Q : Im Kondensator gespeicherte Ladung	$\varphi \propto [l^3] \cdot E^2$	$\varphi := [l^3]$
Elektrostatische Kraft im Plattenkondensator	$F = -\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{1}{2} \cdot \varepsilon_0 \cdot A \cdot E^2$	$F \propto [l^2] \cdot E^2$	$F := [l^2]$

Beispielhaft wird nun die Skalierungsmatrix für die Beschleunigung a hergeleitet. Bereits Isaac Newton beschrieb die Auswirkung einer Kraft F auf eine frei bewegliche Masse m als Beschleunigung a . Während die Skalierungsmatrix der Kraft gemäß (1.09) definiert ist, muss die unbekannte Matrix für die Masse m noch bestimmt werden. Diese ist über das Produkt aus Dichte ρ und Volumen V eines Materials definiert, wobei die Dichte keine Längenabhängigkeit besitzt. Somit ergibt sich die Skalierungsmatrix des Volumens, welches mit $[l^3]$ skaliert. Zusammensetzen dieser Skalierungen liefert (1.10), was bereits als Ergebnis in Tabelle 1.01 dargestellt ist:

$$a \propto \frac{[l^F]}{[l^3]} = \begin{bmatrix} l^1 \\ l^2 \\ l^3 \end{bmatrix} \cdot [l^{-3}] = \begin{bmatrix} l^{-2} \\ l^{-1} \\ l^0 \end{bmatrix} \quad (1.10)$$

Mit den oben genannten Matrizen können nun nach Gleichungen (1.11) und (1.12) die Skalierungsmatrizen für die Leistung P sowie die volumenbezogene Leistungsdichte ϕ aufgestellt werden:

$$P = \frac{F \cdot s}{t} \quad (1.11)$$

$$\phi = \frac{P}{V} \quad (1.12)$$

$$P := \frac{[l^F] \cdot [l^s]}{[l^t]} = [l^F] \cdot [l^s] \cdot [l^t]^{-1} = \begin{bmatrix} l^1 \\ l^2 \\ l^3 \end{bmatrix} \cdot [l^1] \cdot \begin{bmatrix} l^{-1,5} \\ l^{-1} \\ l^{-0,5} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l^{0,5} \\ l^2 \\ l^{3,5} \end{bmatrix}$$

$$\phi := \frac{[l^P]}{[l^V]} = [l^P] \cdot [l^V]^{-1} = \begin{bmatrix} l^{0,5} \\ l^2 \\ l^{3,5} \end{bmatrix} \cdot [l^3]^{-1} = \begin{bmatrix} l^{-2,5} \\ l^{-1} \\ l^{0,5} \end{bmatrix}$$

Als Grundlage der Skalierung der elektrostatischen Größen gilt die Annahme, dass die elektrische Feldstärke während einer Skalierung unverändert bleibt. Dies ist gleichzusetzen mit einer konstanten Volumen-Ladungsdichte [24].

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass eine Verkleinerung von elektrostatischen Bauelementen die Leistungsdichte erhöht, wohingegen die Leistungsdichte für elektromagnetische Kräfte während der Miniaturisierung sinkt. Somit ist zu erwarten, dass eine Vielzahl elektrostatischer Systeme durch die Miniaturisierung einen volumenbezogenen Leistungszuwachs erfährt. Dies ist vor allem in Anbetracht der Möglichkeiten der Mikro- und Nanosystemtechnik, mit der Aussicht auf hohe Integrierbarkeit, ein großer Vorteil für elektrostatische Systeme. Auch wenn die Skalierung für die elektrostatischen Kräfte bei Miniaturisierung vorteilhaft ist, tritt speziell bei kleiner werdenden Abständen im Mikrometerbereich ein Problem auf. Bei zu hohen Feldstärken kann es zu einem elektrischen Durchbruch durch das Medium zwischen den Elektroden kommen. Erste systematische Untersuchungen zu diesem Thema in Luft wurden von Paschen durchgeführt und gelten für ein weites Spektrum an Größenordnungen [25]. Gemäß den frühen Untersuchungen von Paschen bleibt die Durchbruchfeldstärke von Luft bis zu einem Spalt von ca. 10 μm konstant und erhöht sich dann rapide. Neue Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Durchbruchfeldstärke unterhalb von 10 μm materialabhängig stark abfallen kann [26]. Sowohl der starke Anstieg als auch der rapide Abfall widersprechen jedoch der oben getroffenen Annahme einer unveränderten Feldstärke während der Skalierung. Somit müssten auch die entsprechenden Skalierungsmatrizen für Luftspalte kleiner als 10 μm angepasst werden, bis zu einer Spaltgröße von 10 μm sind diese Skalierungen jedoch gültig [24].

Die positive Auswirkung der Skalierung bei elektrostatischen Bauelementen hat dazu geführt, dass viele Sensoren und Aktoren sich diese Skalierungsfähigkeit zu Nutze machen. Ein sehr

erfolgreiches Beispiel dafür sind Beschleunigungssensoren, die meist aus einem Array sehr kleiner beweglicher Kondensatoren mit hohen Kapazitäten bestehen. Kleinste Änderungen in den Plattenabständen können so als große Kapazitätsänderung schnell erfasst werden.

1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Diese Arbeit befasst sich mit Eigenschaften und Anwendungsfeldern von Elektretmaterialien die sich im Rahmen der Miniaturisierung der Strukturgrößen und einer einhergehenden Nano- als auch Mikro-Strukturierung ergeben. Dafür werden elektrostatische Eigenschaften theoretisch und anwendungsbezogen in Strukturgrößen untersucht, die von einigen 10 nm bis hin zu mehreren Millimetern reichen. Ziel ist es dabei, die Möglichkeiten der Miniaturisierung von Elektretmaterialien aufzuzeigen und dabei auftretende Schwierigkeiten und Probleme aufzugreifen und zu lösen. Generell ist hierbei zwischen der reinen Strukturgröße, also den physischen Abmessungen von Schichten und der Strukturierung, also der Abmessung der modifizierten Strukturen, zu unterscheiden. Die Untersuchungen wurden in drei Größenordnungsbereichen durchgeführt, welche in Abbildung 1.04 den jeweiligen Kapiteln zugeteilt sind:

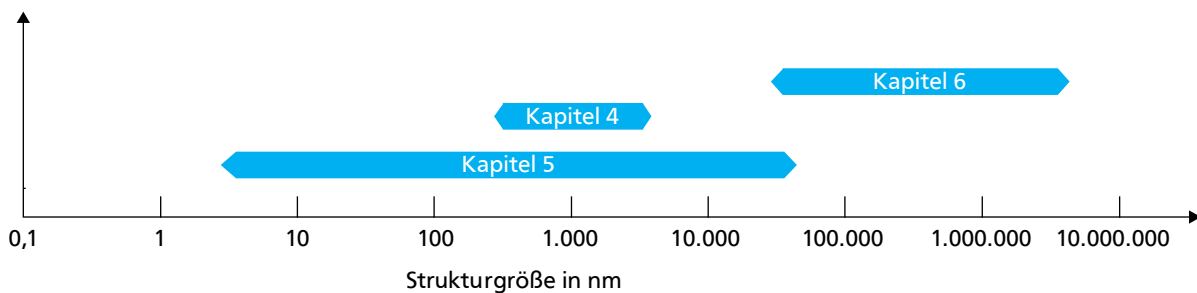


Abbildung 1.04: Übersicht der untersuchten Größenordnungsbereiche anhand der darin vorkommenden Strukturgrößen.

Zunächst werden in Kapitel 2 wichtige Grundlagen zu Elektretmaterialien, deren Herstellung und vor allem den Methoden zu deren Charakterisierung erarbeitet. Anschließend folgen in Kapitel 3 die Grundlagen der Raster-Kraft-Mikroskopie und darauf aufbauend die Theorie einer hochauflösenden Charakterisierungsmethode, der Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie. Hierbei wird speziell auf die Besonderheiten dieser Messmethoden und deren Vor- und Nachteile in Bezug auf Charakterisierung und Herstellung von Nano-Strukturen eingegangen. Anschließend werden in den folgenden Kapiteln drei Größenordnungsbereiche betrachtet:

- Kapitel 4 – Methodenentwicklung zur Charakterisierung der Ladungsverteilung in nano-skaligen Dünnschicht-Elektreten

Eine grundlegende Frage, die in nano-skaligen Mehrschicht-Elektretmaterialien auftreten kann, ist die Position des Ladungsschwerpunktes und die Position bevorzugter Speicherstellen im Material. Hierfür wird auf Grundlage der Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie eine neue Methode entwickelt, die es ermöglicht Informationen über den Ladungsschwerpunkt in Mehrschicht-Elektretmaterialien mit einer Genauigkeit von unter 100 nm zu erhalten.

- Kapitel 5 – Nano-strukturierte Elektretmaterialien

Durch gezielte Ablagerung von Nanopartikeln auf mittels einem Raster-Kraft-Mikroskop hergestellten, elektrostatischen Nanostrukturen, werden zwei Ansätze zum Rapid-Pro-

totyping von Nanostrukturen untersucht. Mit diesen Anwendungen kann die Herstellung von Nanostrukturen in Dünnschichten sowie von metallischen Nanostrukturen vereinfacht werden.

- Kapitel 6 – Mikro-strukturierte Elektretmaterialien

Der Einsatz von mikro-strukturierten Elektretmaterialien als Sensorelemente und als Energy-Harvester wurde durch die Erfindung von Piezoelektreten zu einem aufstrebenden Forschungsgebiet. Nach einem kurzen Überblick der gängigen Herstellungsverfahren wird auf theoretischer Basis ausführlich das Verhalten dieser Materialien in Hinblick auf eine Miniaturisierung diskutiert. Im Anschluss daran folgt ein technologischer Teil, der mit Methoden der Mikro-System-Technik Wege aufzeigt wie eine solche Miniaturisierung durchzuführen ist und welche Methoden im Hinblick auf eine industrielle Fertigung verwendet werden können. Abschließend werden die mit dem entwickelten Prozess hergestellten miniaturisierten Piezoelektrete auf unterschiedliche Weisen charakterisiert. Schwerpunkt liegt dabei auf der Form der miniaturisierten Piezoelektrete sowie auf deren elektrischen Eigenschaften und deren Einsetzbarkeit als Sensor oder als Energy-Harvester.

Am Ende dieser Arbeit wird in Kapitel 7 eine Zusammenfassung sowie eine Evaluation der vorgestellten Ergebnisse präsentiert. Weiterhin folgt ein Ausblick auf mögliche Forschungsfelder, die sich aus dem Einsatz der entwickelten Methoden und Technologien ergeben.



2 Elektrete

In der Literatur wurde das Wort „Elektret“ (engl. *electret*) erstmals 1885 von Oliver Heaviside verwendet, der damit ein elektrostatisches Analogon zum bekannten Permanentmagneten postulierte [21]. Auch wenn bereits vorher Untersuchungen an elektrostatischen Phänomenen durchgeführt wurden, sind die ersten systematischen Untersuchungen an Elektreten erst 1919 von Eguchi durchgeführt worden. In seinen Experimenten schmolz er zunächst eine spezielle Form des Carnauba-Waxes auf, setzte es einem starken elektrischen Feld aus und ließ es in Anwesenheit des Feldes wieder abkühlen [27]. Durch die hohe Feldstärke richteten sich die Wachsmoleküle entlang des Feldes aus, was zu mikroskopischen, elektrischen Dipolen im Inneren des Materials führte. Dies erzeugte ein nach außen wirkendes, elektrostatisches Feld.

Zur Abgrenzung zwischen echten Elektreten und nur kurzzeitig elektrostatisch aufgeladenen Materialien wurde von Sessler eine weitreichendere Definition des Elektretbegriffs eingeführt [13]. So muss die Ladung in einem Elektreten *„ausreichend stabil sein, um sich während des Versuchszeitraumes nicht zu verändern“* [13], was auch als „quasi-permanent“ bezeichnet wird [13]. Besitzt ein Material diese Eigenschaft nicht und entlädt sich innerhalb kürzester Zeit, wird es nicht als Elektret angesehen. Somit können generell nur dielektrische Materialien als Elektrete bezeichnet werden, da leitfähige Materialien nicht in der Lage sind die zusätzliche Ladung zu speichern. Über diese Definition können die Elektretmaterialien weiterhin in gute oder schlechte Elektrete eingeteilt werden, abhängig davon wie lange Ladung stabil ist, wieviel Ladung gespeichert werden kann und wie gut die Temperaturstabilität ist. Eine detaillierte Übersicht über die Geschichte der Elektrete findet sich im Werk *„Electrets Volume 1“* von Sessler [13].

2.1 Klassifizierung von Elektreten

Unabhängig von Material und Herstellungsmethode können Elektrete zunächst über die Art der Ladungsspeicherung klassifiziert werden. Alle echten Elektrete weisen mehrere Ladungstypen auf, welche in Abbildung 2.01 schematisch dargestellt sind:

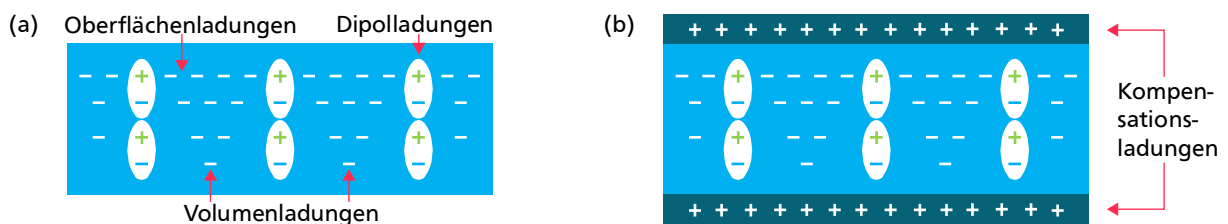


Abbildung 2.01: Abbildung eines Elektreten (a) ohne und (b) mit Metallisierung nach [13]. Das Elektret besteht aus mehreren Ladungsanteilen, die wiederum in homopolare und heteropolare Ladungen unterteilt werden können.

In Abbildung 2.01 zeigen sich zwei wichtige Merkmale eines Elektreten:

- Die Gesamtladung im Elektreten besteht aus einer Überlagerung von sogenannten homopolaren und heteropolaren Ladungen.
- Eine Vorder- und/oder Rückseiten-Metallisierung schirmt das elektrostatische Feld nach außen durch die Bildung von Kompensationsladungen ab.

Heteropolare Ladungen, auch Dipolladungen genannt, haben stets die entgegengesetzte Polarität als die erzeugende Quelle [28] [29]. Sie treten nur in polaren Materialien auf, also Materialien, die aufgrund ihrer chemischen Struktur einen positiven und einen negativen

Ladungsschwerpunkt besitzen. Solche Materialien wirken nach außen hin elektrisch nicht neutral, sondern besitzen ein permanentes Dipolmoment [30]. Ursprung der Polarität ist die Art der eingegangenen Atombindung, sodass unpolare Bindungen unpolare Moleküle erzeugen und polare Bindungen oder Ionenbindungen stark polare Moleküle erzeugen [30]. Unter den richtigen Umgebungsbedingungen ist es möglich, die mikroskopischen Dipole eines polaren Materials in einem starken elektrischen Feld auszurichten und einzufrieren. Solch ein Material fungiert dann als Elektret.

Homopolare Ladungen sind echte gespeicherte Ladungen, die in Form eines Überschusses oder Mangels an Elektronen entweder positiv oder negativ sind. Sie besitzen die gleiche Polarität wie die erzeugende Quelle [29]. Abhängig von ihrer Lage im Material lassen diese sich in Volumen- bzw. Raum-Ladungen und Oberflächen-Ladungen unterteilen. Gespeichert werden sie im Material in sogenannten energetischen Fallen. Werden die möglichen Energiezustände in einem Material zusammengefasst, so lassen sich ein Valenz- und ein Leitungsband bilden, welche durch die Bandlücke getrennt sind. Da Elektrete stets Dielektrika sind, beträgt die energetische Höhe der Bandlücke in Elektreten immer mehr als 4 eV [30]. Bedingt durch den nicht perfekten Aufbau von Materialien, befinden sich in der Bandlücke zusätzliche energetische Zustände. In diesen sogenannten Fallen (engl. *traps*) können Ladungen gespeichert werden. Bedingt durch den Abstand dieser zusätzlichen Zustände von der Valenz- bzw. Leitungsbandkante sind die Ladungen stärker oder schwächer gebunden. Durch Zuführung von Energie, beispielsweise durch Strahlung oder Hitze, können die in den Fallen gespeicherten Ladungsträger wieder gelöst werden. Da in Materialien oft viele Fehlstellen in der Nähe der Oberfläche auftreten, sind dort tendenziell mehr dieser Speicherstellen zu erwarten als im Materialinneren. Abbildung 2.02 verdeutlicht die energetische Lage der Fehlstellen anhand eines Banddiagrammes:

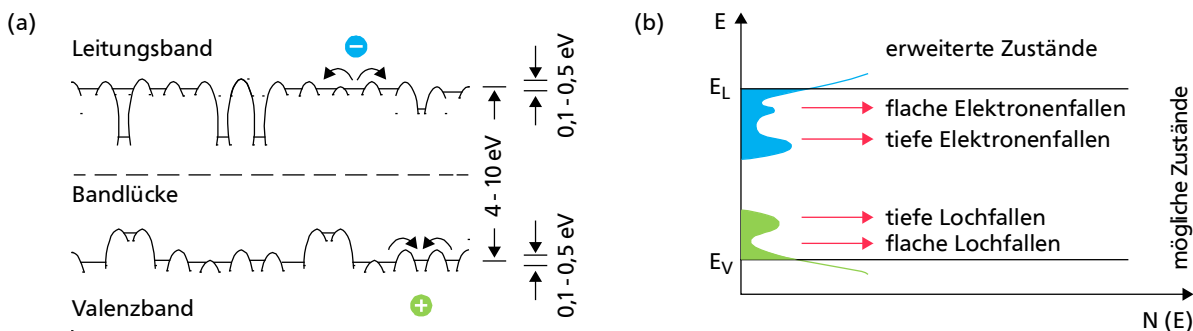


Abbildung 2.02: (a) Valenz- und Leitungsband eines Elektreten mit energetischen Fehlstellen sowie (b) äquivalentes Energiebanddiagramm mit Lage der energetisch flachen und tiefen Fehlstellen nach [13]. Mögliche Zustände zwischen Valenz- und Leitungsband können als Speicherstellen für Ladungen dienen, wobei die Tiefe der Fehlstellen etwas über die Langzeitspeicherfähigkeit aussagt.

Die gesamte Ladungsdichte $\rho_{effektiv}$ in einem Elektreten kann gemäß Gleichung (2.01) als Differenz der homopolaren und heteropolaren Ladungen beschrieben werden:

$$\rho_{effektiv} = \rho_{homopolar} - \rho_{heteropolar} \quad (2.01)$$

Ein Material mit einer großen Menge beider Ladungstypen, kann nach außen hin ein relativ schwaches Feld aufweisen, da sich die Wirkung der beiden Ladungstypen kompensiert. Somit ist es für den Einsatz von Elektreten erstrebenswert nur einen von beiden Ladungstypen zu besitzen. Begrenzt wird die maximale Ladungsmenge $\rho_{effektiv}$ durch drei Faktoren:

- Anzahl der zur Verfügung stehenden Fehlstellen im Material
- Interne Durchschlagsfestigkeit des Materials
- Externe Durchschlagsfestigkeit des umgebenden Mediums

Während die ersten beiden Faktoren materialabhängig sind und nur in geringem Maße von der Anwendung beeinflusst werden, ist der dritte Faktor maßgeblich vom zukünftigen Einsatzzweck abhängig. Die interne Durchschlagsfestigkeit typischer dielektrischer Materialien liegt im Bereich von wenigen MV/cm bzw. einigen Hundert V/ μm [31], wohingegen die Durchschlagsfestigkeit von Luft in etwa bei 30 kV/cm bzw. 30 V/ μm liegt [25]. So ist bei Anwendungen mit geringen Abständen zwischen Elektretoberfläche und einem benachbarten Material oft der Luftdurchschlag der begrenzende Faktor, bei makroskopischen Anwendungen meist der interne Durchbruch.

Die Ladungsstabilität in einem Elektreten kann in erster Näherung über ein exponentielles Zerfallsgesetz bestimmt werden, welches in Gleichung (2.02) dargestellt ist [13]:

$$\rho(t) = \rho_{\text{effektiv}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.02)$$

mit

$$\tau = (\varepsilon_0 \cdot \varepsilon) / G$$

$$\tau: \quad \text{Lebensdauer} \quad [\tau] = \text{s}$$

$$G: \quad \text{Leitfähigkeit} \quad [G] = 1/(\Omega \cdot \text{m})$$

Aus diesem Zerfallsgesetz lässt sich eine Halbwertszeit $T_{1/2}$, nach der die Ladungsmenge auf die Hälfte abgefallen ist, gemäß Gleichung (2.03) aufstellen:

$$T_{1/2} = \tau \cdot \ln 2 \quad (2.03)$$

Zur obigen, vereinfachten Betrachtung ist anzumerken, dass die reale Lebensdauer von Elektreten oft von den errechneten Werten abweicht, da abhängig von Art und Tiefe der Störstellen unterschiedliche Lebensdauern existieren. Weiterhin kann es unabhängig von der Höhe der energetischen Fehlstellen verschiedene Wege des Ladungszerfalls in Elektretmaterialien geben. So kann der Zerfall von Ladungsträgern im Material entweder durch eine Änderung der Oberflächen- oder Volumenleitfähigkeit stattfinden, was durch die Ladungsträgerbeweglichkeit beschrieben wird, oder durch die Rekombination mit Umgebungspartikeln [13].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Qualität eines Elektreten stark vom verwendeten Material und seiner Umgebung abhängt. Jede Form des Energieeintrags, sei es Licht, Hitze, Schall oder Bewegung, kann die Lebensdauer des Elektreten beeinflussen [13]. Weiterhin können Umgebungsbedingungen einen Einfluss auf die Zerfallsmechanismen der Ladung besitzen. Eine Aufstellung möglicher Einflussfaktoren auf die Elektreteigenschaften ist in Anlehnung an Kestelmann [29] in Abbildung 2.03 dargestellt:

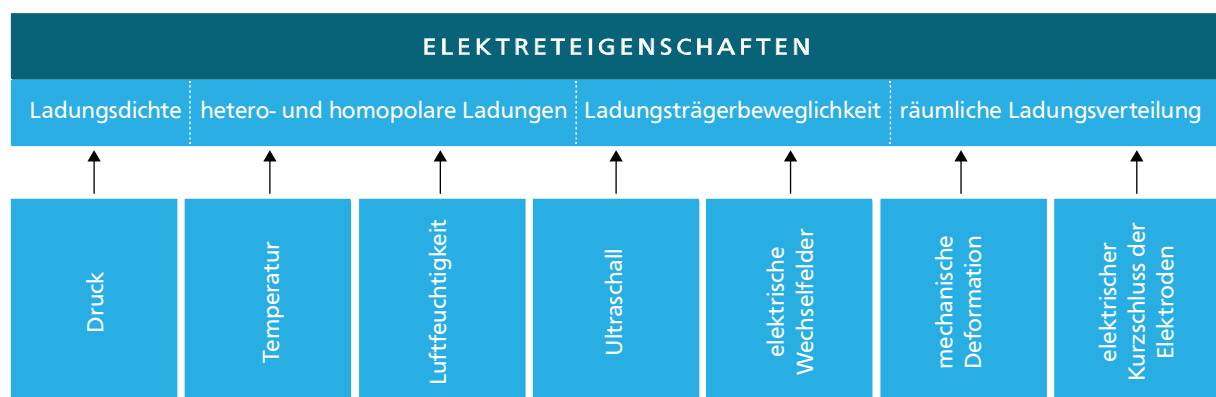


Abbildung 2.03: Übersicht über mögliche Einflussfaktoren zur Lebensdauer eines Elektreten nach [29]. Die Einflussfaktoren können dabei unterschiedliche Auswirkungen auf die wichtigsten Kenngrößen des Elektrets, wie Ladungsdichte, räumliche Verteilung und Art der Ladung, zeigen.

2.2 Materialien

Die Menge der Materialien mit Elektreteigenschaften wird hier in zwei Klassen aufgeteilt:

- Anorganische Materialien, die keinen Kohlenstoff beinhalten
- Organische Materialien, die Kohlenstoff beinhalten

Während anorganische Materialien meist als kristalline oder amorphe Dünnschichten vorliegen, sind organische Elektretmaterialien meist Polymere. Bedingt durch unterschiedliche Herstellungs-Prozesse und Oberflächenbehandlungen variieren die Eigenschaften dieser Materialien, je nachdem in welcher Form sie vorliegen, stark.

2.2.1 Anorganische Elektrete

Zu den anorganischen Elektreten zählen alle Dielektrika, die keine Kohlenstoffverbindungen besitzen. Bekannteste Vertreter der anorganischen Elektretmaterialien sind die Silizium-basierten Verbindungen Siliziumdioxid, Siliziumnitrid, Siliziumoxinitrid sowie Mehrschichtsysteme auf Basis dieser Verbindungen [13]. Grund für deren Verbreitung ist einerseits die Möglichkeit, diese Materialien mit den Methoden der Mikroelektronik, wie thermisches Oxidieren oder chemische Gasphasenabscheidung, in sehr hoher Qualität herzustellen [32]. Andererseits begünstigt der atomare Aufbau dieser Verbindungen gute Elektreteigenschaften, was zu einer hohen Ladungsstabilität führt. Beim Aufwachsen von Siliziumdioxid oder Siliziumnitrid auf kristallinem Silizium kommt es zur Bildung von sogenannten „hängenden Bindungen“ (engl. *dangling bonds*), welche sich sehr gut als energetische Fallen zum Speichern von Ladung eignen [33]. Ein schematischer Aufbau dieser hängenden Bindungen an einer Grenzschicht zwischen Silizium und Siliziumdioxid ist in Abbildung 2.04 dargestellt:

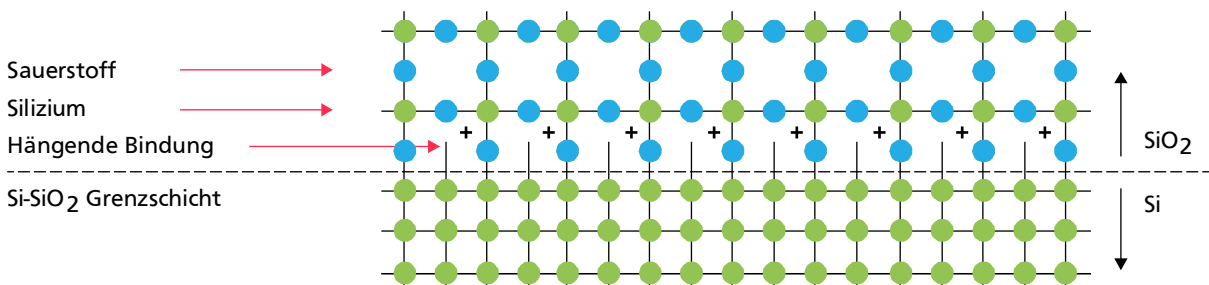


Abbildung 2.04: Schematische Darstellung von hängenden Bindungen an einer Grenzschicht zwischen Silizium und Siliziumdioxid nach [34]. Da Silizium und Siliziumdioxid unterschiedliche Kristallgitter besitzen, kommt es beim Übergang zwischen den Materialien zu Stellen, an denen das vierwertige Siliziumatom nur drei Bindungen eingeht. Diese fehlende Bindung kann durch Ladungsträger besetzt werden.

Der Vorteil der hängenden Bindungen an einer Grenzfläche zwischen zwei Feststoffen stellt sich an der Grenzfläche zu Luft als Nachteil heraus. So führen dort hängende Bindungen zu einem hydrophilen Charakter dieser Schichten, was bei Umgebungsbedingungen durch die Luftfeuchtigkeit die Ladungsstabilität des Materials herabsetzt [32]. Dieser Effekt kann zum einen durch eine Kompensation der Oberflächenladungen, zum anderen durch eine Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit erklärt werden [35]. Um dieses Problem zu umgehen, gibt es in der Literatur unterschiedliche Ansätze der Oberflächenmodifikation, beispielsweise die Behandlung mit Hexamethyldisilazane (HMDS). Dieses Material kann bei richtiger Abscheidung eine hydrophobe Monolage auf der Oberfläche ausbilden, was zur Verbesserung der Ladungsstabilität führt [35].

Abgesehen von der Anfälligkeit bei hoher Luftfeuchtigkeit bieten anorganische Elektrete eine hohe Ladungsstabilität, bis hin zu Temperaturen von über 200 °C [36]. Typische Herstellungsprozesse, wie thermische Oxidation oder chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD) sind gut erforscht, allerdings sehr teuer. So ist es möglich mit diesen Methoden sehr dünne Schichten von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern hochpräzise herzustellen [37]. Alternative Prozesse, wie die physische Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*, PVD) sind zwar schneller und günstiger, generieren jedoch Schichten mit unterlegenen Elektret- und Schichteigenschaften [38]. Weiterhin sind anorganische Elektrete mechanisch oft spröde und teilweise anspruchsvoll zu integrieren. Eine gewisse Verbreitung finden anorganische Elektrete in mikromechanischen Sensoren wie beispielsweise dem Silizium-Kondensator-Mikrofon.

2.2.2 Organische Elektrete

Weitaus mehr Beachtung finden, schon seit mehreren Jahrzehnten, organische Elektrete, welche meist in der Form von Polymeren auftreten. Großer Vorteil dieser Materialklasse ist die einfachere Herstellung und Prozessierung, was aber oft mit einer geringeren Temperaturstabilität einhergeht. Organische Elektrete können in drei Formen auftreten [39]:

- Makroskopischer Feststoff, welcher meist als Rollenware mit Schichtdicken von wenigen Mikrometern bis hin zu einigen Millimetern erhältlich ist
- Fadenmaterial, mit Durchmessern von einigen 10 µm
- Dünnschichtmaterial, welches meist in flüssiger Form vorliegt und in einem Rotationsbeschichtungs-Prozess (engl. *spin coating*) mit Schichtdicken von wenigen 10 nm bis hin zu einigen Mikrometern aufgetragen werden kann

Besonders gute Elektreteigenschaften weisen Polytetrafluorethylene (PTFE, Handelsname Teflon) und sein Derivat Fluorethylenpropylene (FEP) auf. Diese nicht-polaren Polymere besitzen eine hohe maximale Ladungsspeichermenge, eine sehr niedrige Leitfähigkeit und gleichzeitig eine relativ hohe Ladungsstabilität [40]. Grund dafür sind die freien Fluorbindungen mit ihrer hohen Elektronegativität, welche im Festkörper als sehr gute energetische Fallen fungieren.

Zusätzlich gibt es noch eine Vielzahl weiterer organischer Elektretmaterialien, welche ebenfalls sehr gute Elektreteigenschaften aufweisen. Einige davon sind mit ihren wichtigsten Eigenschaften in nachfolgender Tabelle 2.01 dargestellt:

Tabelle 2.01: Übersicht der wichtigsten organischen und anorganischen Elektretmaterialien mit Kennwerten, Art des Vorkommens und Bemerkungen [13] [39] [41] [42] [43] [44] [45] [46].

Material	Maximale Flächenladungsdichte in mC/m ²	Vorkommen	Dielektrizitätszahl
PTFE	0,1 – 0,25	Feststoff	2,1
Teflon AF	0,5	Dünnschicht	2,1
FEP	0,1 – 1,5	Feststoff	2,1
CYTOP	1 – 2	Dünnschicht	2,0
Polymethylmethacrylate (PMMA)	0,1 – 0,2	Feststoff, Dünnschicht	2,8
Parylene HT	$3 - 4 \cdot 10^{-3}$	Dünnschicht	2,2
Siliziumdioxid (SiO ₂)	5 – 15	Feststoff	4,0

2.3 Aufladungsmethoden

Obwohl die physikalischen Eigenschaften eines Materials maßgeblich für das Potenzial seiner Elektreteigenschaften verantwortlich sind, hat die Art der Aufladung großen Einfluss darauf, wie gut dieses Potenzial ausgenutzt wird. So bestimmt die Aufladungsmethode darüber, welche Art der Ladung, also hetero- oder homopolar, wieviel Ladung und in welchen energetischen Haftstellen diese Ladung gespeichert wird. Weiterhin bestimmen die während der Aufladung herrschenden Umgebungsbedingungen die Eigenschaften des Elektrets, da erhöhte Temperatur [47] sowie eine Aufladung in einer anderen Atmosphäre [48] die Langzeitstabilität des Elektrets stark beeinflussen können. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Aufladungsmethoden, die größtenteils auch in dieser Arbeit Anwendung finden, besprochen.

2.3.1 Thermische Aufladung

Die thermische Aufladung eignet sich hervorragend für die Herstellung heteropolarer Elektrete. Zur Aufladung wird ein Material mit polarem Charakter zunächst stark erhitzt. Bei Wachsen werden typischerweise Temperaturen knapp über dem Schmelzpunkt verwendet, bei Polymeren Temperaturen knapp über der Glasübergangstemperatur. Das erhitzte Material wird einem sehr hohen elektrischen Feld ausgesetzt, sodass sich die polaren Moleküle im Material entlang des Feldes ausrichten können. Danach wird die Temperatur des Materials langsam herabgesetzt, damit sich das Material wieder verfestigen kann und dabei die Ausrichtung der Dipole bestehen bleibt [13]. Schematisch ist dies in Abbildung 2.05 dargestellt:

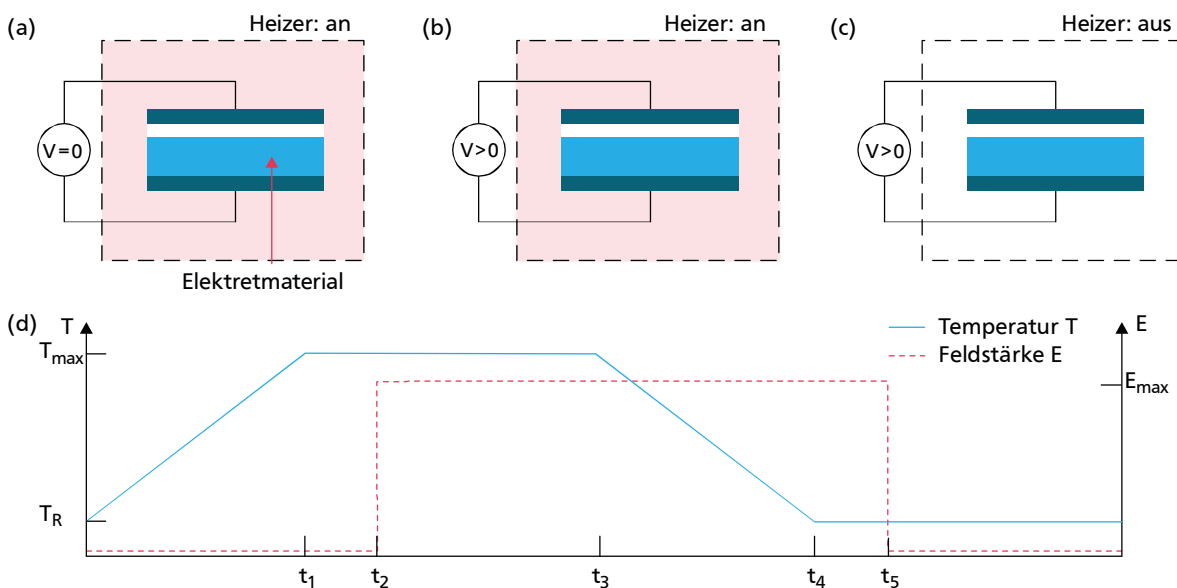


Abbildung 2.05: Schematische Darstellung des thermischen Aufladens eines Elektretes. In (a) wird das Material zunächst bis zu seiner Glasübergangstemperatur (für Polymere) bzw. bis zu seinem Schmelzpunkt (für Wachse) erhitzt und in (b) einem hohen elektrischen Feld ausgesetzt. Durch das elektrische Feld richten sich die Dipole im Material aus und behalten in (c) beim Abkühlen diese Orientierung bei. In (d) ist der Verlauf von Temperatur und elektrischem Feld dargestellt.

Mit dieser Methode hergestellte Elektrete werden auch als Thermoelektrete bezeichnet. Erstmals wurde diese Methode 1919 von Eguchi verwendet [27], heutzutage findet sie vermehrt bei anderen wachsartigen Elektreten Anwendung. Abhängig von Material und verwendeter Feldstärke ist es auch möglich, ein Material bei Raumtemperatur zu polarisieren, wobei die

Stabilität dieser Dipolausrichtung allerdings nicht mit der Stabilität bei höheren Aufladetemperaturen vergleichbar ist. Ist der Abstand zwischen Elektretoberfläche und Elektrode so gering, dass aufgrund der hohen Feldstärke eine Gasentladung stattfindet, können zusätzlich noch homopolare Ladungen auf der Vorderseite aufgebracht werden. Zusätzlich ist es auch möglich, dass homopolare Ladungen über eine Kontaktaufladung auf der Rückseite in das Material gelangen. So kann nicht immer ausgeschlossen werden, dass das fertige Elektret nur heteropolare Ladungen enthält, was bei der Entladung zu einem Wechsel der nach außen wirkenden effektiven Ladung $\rho_{effektiv}$ im Material führen kann [49].

2.3.2 Corona-Aufladung

Bei der Corona-Aufladung wird das aufzuladende Material ebenfalls einem sehr hohen elektrischen Feld ausgesetzt. Im Gegensatz zum thermischen Aufladen wird diese Methode jedoch weit unterhalb der Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur des Elektretmaterials durchgeführt. Das hohe elektrische Feld soll zu einem Luftdurchbruch führen, der Ladungsträger in das Material befördert [50]. Generell besteht der Aufbau aus einer Hochspannungsquelle, einer feinen Corona-Nadel, einem Gitter und einer Rückelektrode, die gleichzeitig der Probenhalter ist. Über die Rückelektrode kann der Corona-Strom gemessen werden. Ein schematischer Aufbau dieser Methode ist in Abbildung 2.06 dargestellt:

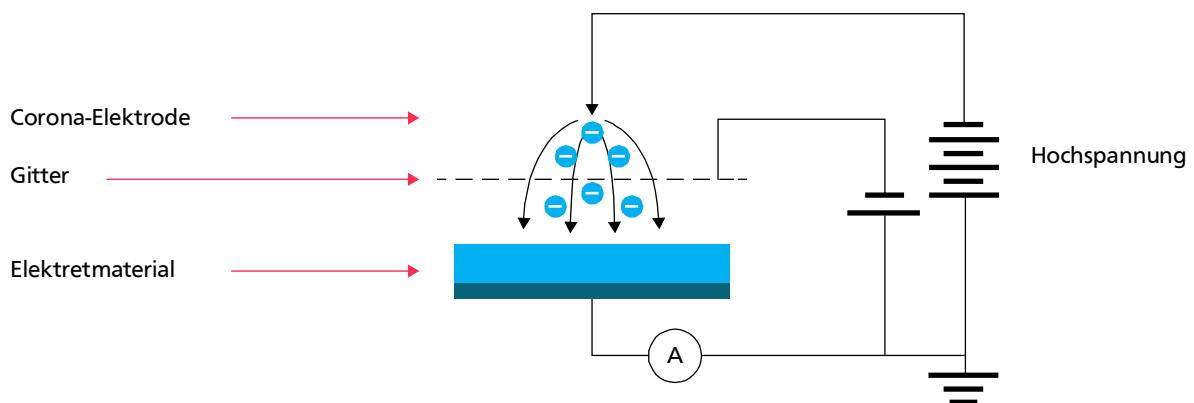


Abbildung 2.06: Schematische Darstellung der Corona-Aufladung nach [51]. Eine Hochspannungsquelle erzeugt ein starkes elektrisches Feld, welches die Luft über dem Elektreten ionisiert. Diese Ionen werden als Ladungsträger auf die Oberfläche beschleunigt. Über eine zusätzliche Gitterspannung kann das maximale Oberflächenpotenzial eingestellt werden.

Eine Spannung von einigen Kilovolt zwischen der spitzen Corona-Nadel und der Probe führt zu lokal sehr hohen Feldstärken, welche die umgebende Luft ionisieren. Diese ionisierten Luftmoleküle bewegen sich entlang der Feldlinien zur Probenoberfläche hin und werden dabei beschleunigt, sodass sie auf ihrem Weg noch mehr Moleküle ionisieren können. Auf der Oberfläche können die Ionen dann energetische Zustände besetzen. Da die Energie der Ionen nicht sehr hoch ist, werden nur sehr wenige tatsächlich ins Material eindringen. Bei der Aufladung mittels Corona lassen sich verschiedene Parameter einstellen:

- Höhe der Corona-Spannung
- Höhe der Gitter-Spannung
- Abstand zwischen Material und Elektrode
- Aufladungszeit
- Polarität der Spannung und somit Typ der gespeicherten Ladung

Die Höhe der Corona-Spannung bestimmt die Stärke des Durchbruchs. Unterhalb eines entfernungsabhängigen Schwellwertes kommt es nicht zu einem Durchbruch, oberhalb dieses Schwellwertes setzt der Durchbruch ein. Eine hohe Corona-Spannung bedeutet, dass die Ladungsträger mehr Energie besitzen und somit auch tiefer in das Material eindringen können. Über eine zusätzliche Gitterspannung kann das maximale Oberflächenpotenzial geregelt werden. Sobald die Oberfläche in etwa das Potenzial der Gitterspannung erreicht hat, treffen keine weiteren Ladungsträger auf die Oberfläche, sondern werden direkt vom Gitter absorbiert. Ein großer Abstand zwischen Material und Corona-Nadel führt, bei ausreichend hohen Spannungen, zu einer räumlich homogenen Aufladung. Ein ähnlicher Effekt kann auch durch die Verwendung von mehreren Corona-Nadeln erzielt werden [52]. Über die Zeit kann ebenfalls die maximale Ladungsmenge eingestellt werden, wobei es nach einer gewissen Zeit zu einer Sättigung kommt, was exemplarisch in Abbildung 2.07 dargestellt ist:

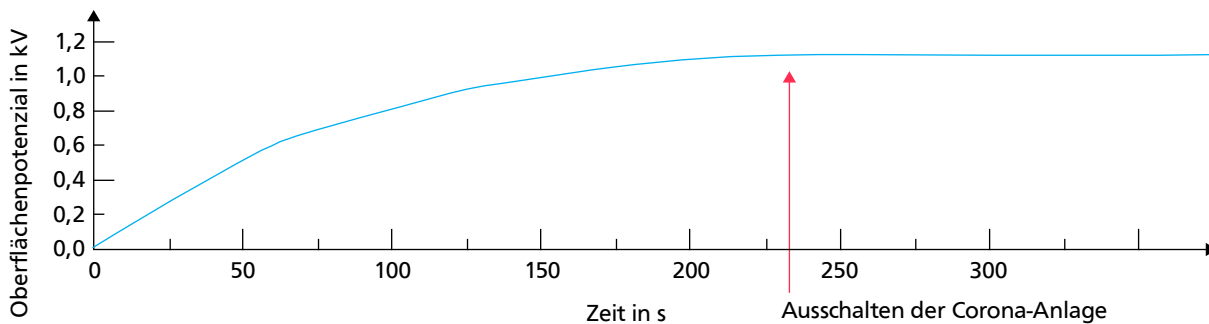


Abbildung 2.07: Verlauf des Oberflächenpotenzials eines Elektreten während der Corona-Aufladung nach [53]. Nach einem beinahe linearen Anstieg des Oberflächenpotenzials kommt es nach einer gewissen Zeit zu einer Sättigung, welche entweder durch eine Gitterspannung oder durch die Materialeigenschaften vorgegeben wird.

Erfolgt die Corona-Aufladung bei höheren Temperaturen, können tendenziell energetisch tiefere Haftstellen erreicht werden, was die Langzeitstabilität der Elektrete erhöht [54]. Die minimale Spannung, welche benötigt wird um eine Entladung zu erzeugen, hängt mit der Durchbruchfeldstärke der Luft zusammen, welche im Unterabschnitt 6.4.2 im Paschen Gesetz behandelt wird. Diese Methode eignet sich besonders zum Aufladen von Dünnschichten, da die Eindringtiefe der Ladungsträger begrenzt ist. Typischerweise entstehen bei dieser Aufladungsmethode keine heteropolaren Ladungsanteile, sondern das Elektret besitzt nur homopolare Ladungen der eingestellten Polarität.

2.3.3 Elektronenstrahl Aufladung

Mit einer Elektronenstrahl Aufladung kann die Eindringtiefe der Ladungsträger, im Vergleich zu den bisher vorgestellten Methoden, erhöht werden. Hierzu wird meist ein Elektronenstrahlgerät verwendet, welches ähnlich einem Elektronenstrahlmikroskop aufgebaut ist. Materialabhängig kann die Eindringtiefe bei einer Beschleunigungsspannung von 10-20 kV einige Mikrometer betragen [55]. Die Eindringtiefe ist umso höher, je niedriger die mittlere Dichte ρ des Materials ist. In erster Näherung kann die mittlere Eindringtiefe x über die Elektronenenergie E_0 mit folgender empirischer Formel (2.04) bestimmt werden:

$$x_{in \mu m} = \frac{0,1 \cdot E_0^{1,5}}{\rho} \quad (2.04)$$

In Abbildung 2.08 sind die Eindringtiefen für verschiedene Primärelektronenenergien, also Beschleunigungsspannungen, als Ergebnis einer Monte-Carlo-Simulation aufgetragen:

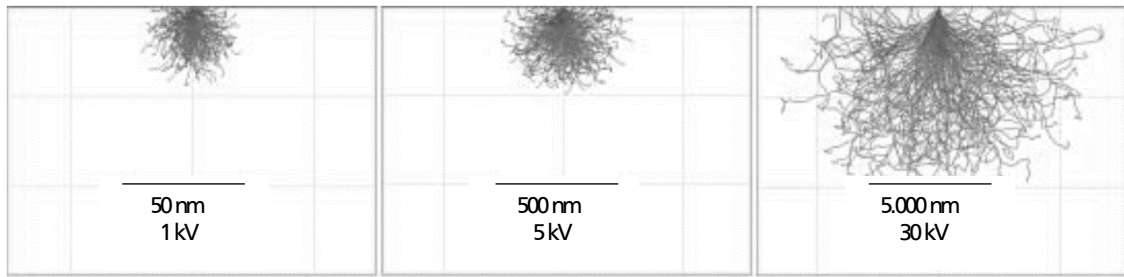


Abbildung 2.08: Simulierte Eindringtiefe für unterschiedliche Primärelektronenenergien [56]. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Skalierungsbalken an die jeweilige Eintrittstiefe angepasst. Je höher die Energie des Elektronenstrahls ist, desto größer ist die Reichweite im Material.

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass große Ladungsmengen nur mit negativer Polarität ins Material injiziert werden können. Prinzipiell ist es zwar möglich, eine positive Aufladung im Material zu erzeugen, jedoch nur in einem definierten Energiebereich der Primärelektronen. Die hohe Energie der Primärelektronen regt die Emission von Sekundär- und Rückstreuielektronen aus der Probe an, was bei der richtigen Energie dazu führen kann, dass mehr Elektronen die Probe verlassen als eingebracht werden [57] [58]. Da die positive Aufladung nur in einem kleinen Energiebereich zwischen 0,1 und wenigen Kilovolt erfolgt, ist die Eindringtiefe dieser Elektronen gemäß Gleichung (2.04) begrenzt. Ob bei einer Energie eine positive oder negative Aufladung der Probe erfolgt, wird über die sogenannte Elektronen-Ausbeute Y bestimmt, welche in Abbildung 2.09 für ein Element dargestellt ist:

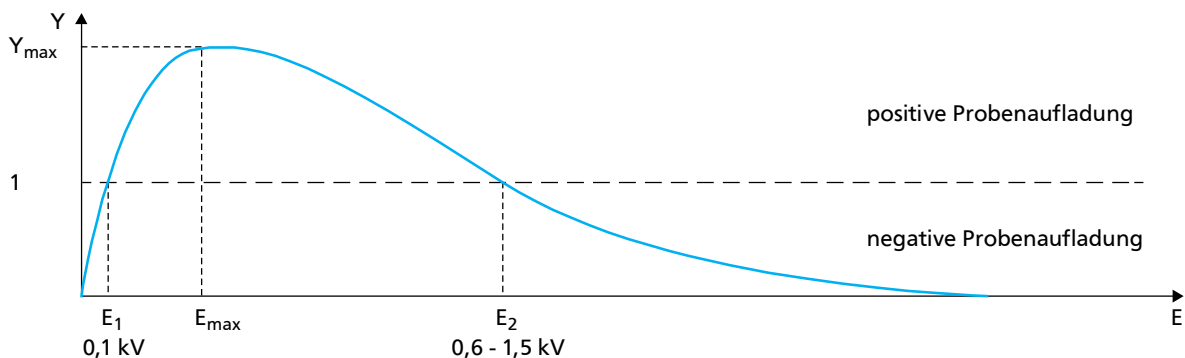


Abbildung 2.09: Elektronen-Ausbeute Y für ein Element bei unterschiedlichen Primärelektronenenergien nach [59]. Bei sehr niedrigen und sehr hohen Energien ist die Elektronenausbeute kleiner als 1, sodass es zu einer negativen Aufladung kommt. Zwischen diesen Energien kommt es zu einer positiven Aufladung der Probe, bei der mehr Elektronen die Probe verlassen als eingebracht werden.

Aufgrund des benötigten Hochvakuums ist diese Methode sehr zeitintensiv. Dennoch eignet sie sich speziell für negative Polarität sehr gut, um Elektronen auch räumlich tiefer im Material zu speichern. Zusätzlich entstehen bei der Aufladung keine heteropolaren Ladungsanteile.

2.3.4 Triboelektrische Aufladung

Eine weitere Methode, die sich jedoch nur für oberflächliche Aufladung eignet, ist die triboelektrische Aufladung. Obwohl Triboelektrizität wörtlich Reibungselektrizität bedeutet, stellt sie nur einen Spezialfall der Kontaktelektrizität dar. Treten zwei Materialien mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten in nahen Kontakt, bilden sie eine chemische Bindung. Beim Lösen der beiden Materialien kann es aufgrund der vorher eingegangenen Bindung dazu kommen, dass sich ein Material positiv und das andere negativ auflädt. Dies wirkt sich besonders stark aus, wenn der Unterschied der Elektronegativität der Materialien groß ist. Werden beide Materialien durch

Reibung in Kontakt gebracht, erhöht sich die an diesem Prozess beteiligte Oberfläche, was zu einer insgesamt stärkeren Aufladung führt [60]. Eine Abschätzung der zu erwartenden Aufladung lässt sich über die triboelektrische Reihe treffen. Tritt ein Material vom positiven Ende mit einem Material am negativen Ende in Kontakt, so kommt es zu einem Ladungsaustausch, der umso stärker ausfällt, je weiter die Materialien auf der Reihe voneinander entfernt sind. Für einige wichtige Materialien ist solch eine Reihe in Abbildung 2.10 dargestellt:



Abbildung 2.10: Triboelektrische Reihe für einige wichtige Materialien nach [61]. Kommt ein Material aus der positiven mit einem Material aus der negativen Seite in Kontakt, so wird der Stoff auf der positiven Seite Elektronen abgeben und der auf der negativen Seite aufnehmen. Als Ergebnis besitzen beide Materialien nun eine Oberflächenladung. Je weiter die Materialien auf der Liste voneinander entfernt sind, desto stärker wirkt sich dieser Effekt aus.

Neben den verwendeten Materialien üben die Umgebungsbedingungen einen großen Einfluss auf die Aufladung aus:

- Temperatur: je höher die Umgebungstemperatur ist, desto weniger Ladung kann nach der Aufladung auf dem Material bleiben.
- Luftfeuchtigkeit: je höher die Luftfeuchtigkeit, desto weniger Ladung kann nach der Aufladung auf dem Material bleiben.
- Anpressdruck: je höher der Anpressdruck ist (innerhalb gewisser Grenzen), desto größer wird die beim Kontakt beteiligte Fläche und desto höher wird die Aufladung.
- Materialoberfläche: je größer die am Kontakt beteiligte Oberfläche ist, desto höher wird die Aufladung.

Da der Vorgang oberflächensensitiv ist, wird die Aufladung auch nur als Flächenladung bezeichnet [62]. Somit eignet sich diese Methode hauptsächlich für ein kurzzeitiges Aufladen von Materialien und ist nicht zu verwenden, wenn die Ladung lange Zeit konstant bleiben soll.

2.3.5 Weitere Methoden

Neben den bereits genannten Methoden gibt es noch eine Vielzahl weiterer Methoden, um Elektretmaterialien aufzuladen. Einige davon sind die Aufladung mit der Spitze eines Raster-Kraft-Mikroskops, die Flüssigkeitskontaktaufladung oder die Aufladung durch Ionen, welche durch ein Plasma oder durch hochenergetische Strahlung erzeugt werden.

Eine hauptsächlich in der Forschung verwendete Methode, die auf theoretische Fragestellungen der Ladungsspeicherung ausgerichtet ist, ist die lokale Ladungsinjektion mit der Spitze eines Raster-Kraft-Mikroskops. Dabei wird eine Spannung zwischen einer nur wenige Nanometer dicken Spitze und einer Elektrode angelegt, auf der sich eine Elektret-Dünnschicht befindet. Auch wenn der Aufbau sehr ähnlich zu dem der Corona-Methode ist, kommt es aufgrund der anderen Größenordnung nicht zu einer klassischen Corona-Aufladung [63]. Der Abstand zwischen

Spitze und Elektrode von weniger als 100 nm ist deutlich kleiner als die mittlere freie Weglänge von Elektronen in Luft, die ca. 500 nm beträgt [63]. Somit ist der eigentliche Ladungstransfer eine Kombination aus Feld-Emission und thermischer Emission, die wahrscheinlich unterschiedliche Initiationsmechanismen für positive und negative Ladungsträger besitzt [64]. Eine schematische Abbildung dieser Methode ist in Abbildung 2.11 dargestellt, eine detailliertere Beschreibung der experimentellen Durchführung dieser Auflade-Methode folgt in Abschnitt 5.2.

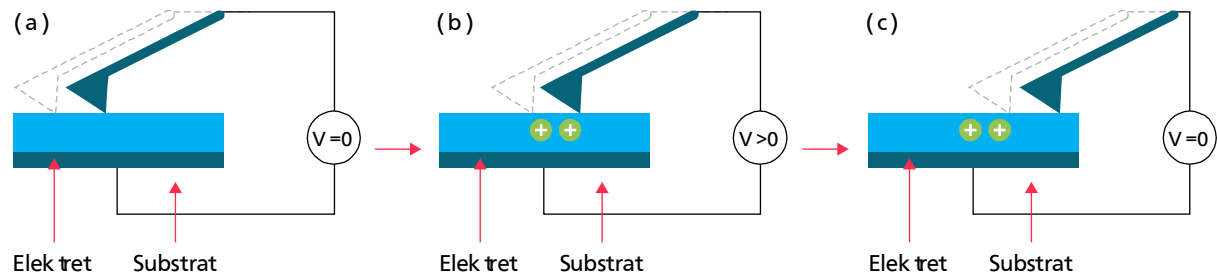


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der lokalen Aufladung von Elektretmaterialien mit einem Raster-Kraft-Mikroskop auf einer Dünnschicht. (a) Die Spitze rastert mit aktiviertem Regelkreis über die Oberfläche. Sobald in (b) eine Spannung zwischen Spitze und Rückseitenkontakt angelegt wird, können lokal Ladungen in die Dünnschicht injiziert werden. (c) Nach Entfernen der Spannung werden keine Ladungen mehr injiziert.

Bei der Flüssigkeitskontaktaufladung wirkt das gleiche Prinzip wie bei der triboelektrischen Aufladung. Durch den Kontakt zwischen dem Elektretmaterial und der Flüssigkeit kommt es zu einer Aufladung, bei der sich die Flüssigkeit mit der Zeit an Ladung sättigt. Wird die Flüssigkeit dann in Kontakt mit einer Metallelektrode gebracht, kann sie sich entladen und weitere Flächen aufladen [65]. Diese Methode ist ebenfalls nur zur oberflächlichen Aufladung geeignet.

2.4 Charakterisierungsmethoden

Da es von außen nicht möglich ist, die exakte Feld- und Ladungsverteilung in einem geladenen Elektretmaterial zu bestimmen, müssen diese Informationen mit Hilfe messbarer Kenngrößen berechnet werden. Zu den wichtigsten messtechnisch erfassbaren Größen zählen [29]:

- Höhe und Polarität des Oberflächenpotenzials
- Höhe des heteropolaren und homopolaren Anteils
- Dichte der Volumen- bzw. Oberflächenladungen
- Mittlere Position der gespeicherten Ladung (auch Ladungsschwerpunkt genannt)
- Ladungsverteilung in Dickenrichtung
- Stabilität der Ladung

Abhängig von der zu untersuchenden Größe werden die Charakterisierungsmethoden nachfolgend in direkte und indirekte Methoden unterteilt. Zur Überprüfung der Messergebnisse der jeweiligen Methoden bieten sich Simulationen mit der Methode der finiten Elemente (engl. *finite elements method*, FEM) an, welche aus einer gegebenen Ladungs- oder Feldverteilung das jeweils andere zurückrechnen können. Einen generellen Überblick zu den verbreitetsten Methoden liefert nachfolgende Abbildung 2.12. Für einen umfassenderen Einblick in die Charakterisierungsmethoden sei an dieser Stelle auf die Review Artikel von Imburgia et al. [66] [67] [68] und Mellinger [69] verwiesen.

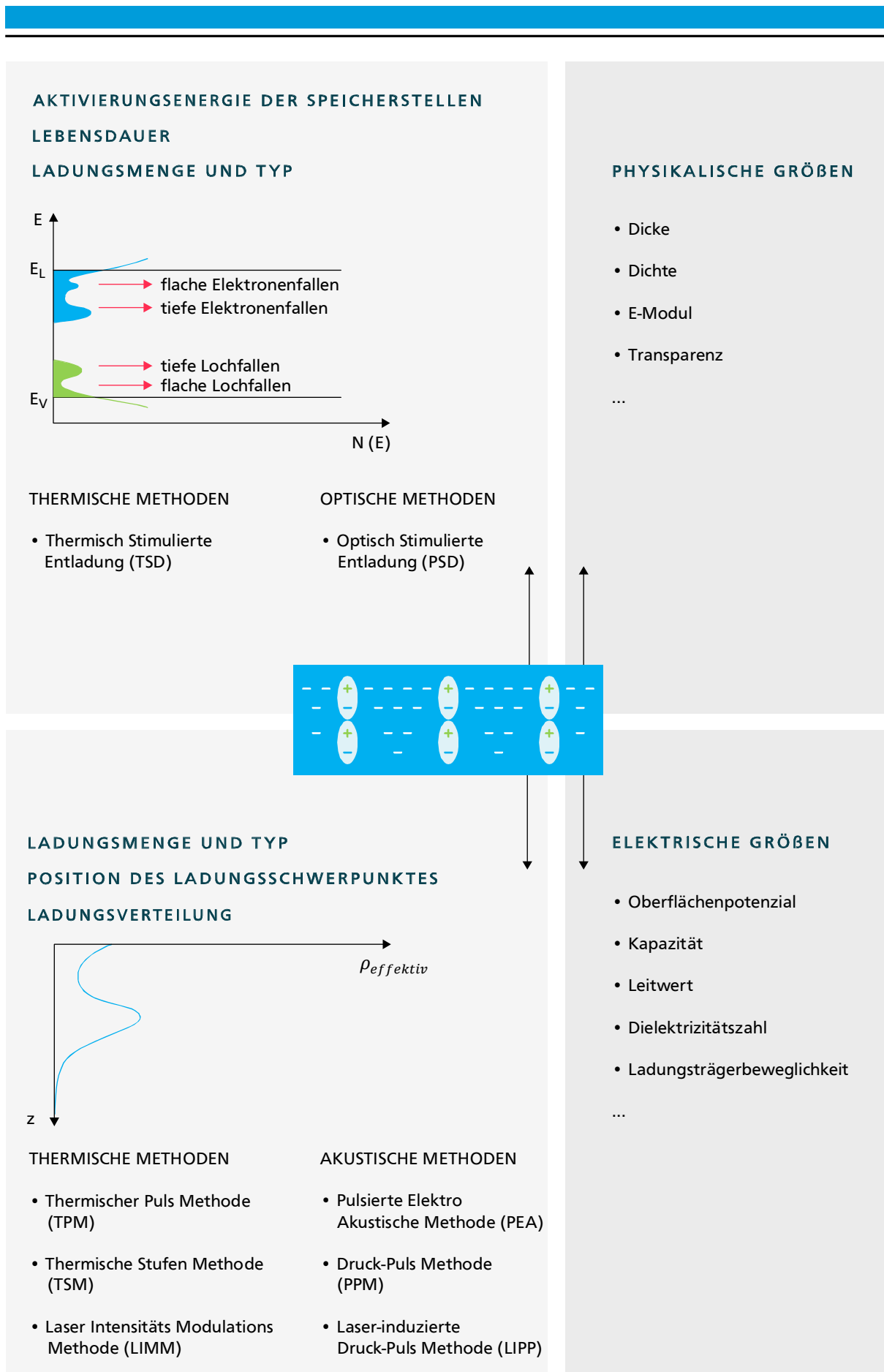


Abbildung 2.12: Grundlegender Überblick zu möglichen Charakterisierungsmethoden von Elektretmaterialien nach [66], [67], [68] sowie [70].

2.4.1 Direkte Methoden: thermisch stimulierte und Kelvin-Sonden-Messungen

Direkte Methoden nutzen nur von außen messbare Größen wie Spannungen oder Ströme, ohne dabei weitere Informationen wie Beschaffenheit oder Geometrie der Probe zu nutzen. Zu diesen Methoden zählen beispielsweise die thermisch stimulierte Entladung, die optisch stimulierte Entladung oder aber die Messung des Oberflächenpotenzials.

Bei der thermisch stimulierten Entladung bzw. Depolarisation (engl. *thermally stimulated discharge / depolarization*, TSD) werden die Elektretmaterialien mit einer Rückelektrode versehen und ein Entladestrom wird während einer linearen Erhöhung der Probertemperatur gemessen. Der Verlauf des Entladestroms weist Maxima bei bestimmten Temperaturen auf, die charakteristisch für bestimmte Speicherenergien sind. Über die Analyse dieser Energien lassen sich Rückschlüsse auf Entlademechanismen und Energien ziehen sowie eine Lebensdauer bzw. eine Halbwertszeit des Oberflächenpotenzials prognostizieren [13]. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass es sich um eine destruktive Messung handelt, welche die Ladung der Probe verändert und die erreichbaren Energien nicht das gesamte Energiespektrum der tatsächlich gespeicherten Ladungen abdecken. Typischerweise können Speicherenergien bis ca. 1,5 eV angeregt werden, da besonders Polymere ab Temperaturen von ca. 200 °C beginnen sich zu zersetzen und somit andere Mechanismen zum Ladungsabbau beitragen [69]. Eine beispielhafte TSD-Messung von geladenem PMMA ist in Abbildung 2.13 gezeigt:

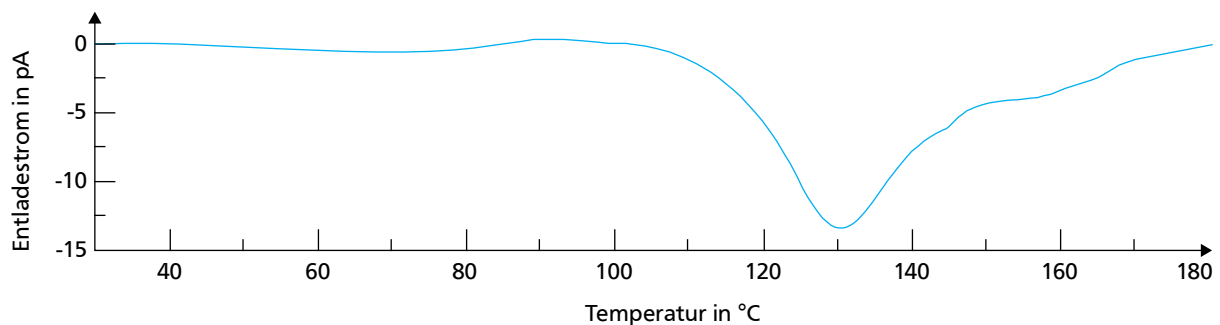


Abbildung 2.13: Entladestrom während der thermischen Entladung einer geladenen PMMA-Probe nach [71]. Aus dem lokalen Extremwert des Entladestroms bei 130 °C lässt sich die energetische Höhe der Haftstellen ermitteln, da durch die thermische Energie viele gespeicherte Ladungen freigelassen werden. Dies ermöglicht die Prognose der Lebensdauer des Elektreten bei Raumtemperatur.

Um die Limitierung der thermisch stimulierten Entladung zu umgehen, kann die Speicherenergie der Störstellen auch optisch angeregt werden. Bei der sogenannten optisch stimulierten Entladung (engl. *photo-stimulated discharge*, PSD) wird monochromatisches Licht unterschiedlicher Wellenlängen zur Aktivierung der Störstellen genutzt [72]. Dies funktioniert zwar nur bei ausreichend transparenten Materialien, jedoch können so auch tiefe Störstellen bis ca. 8 eV nachgewiesen werden [69].

Mit der so genannten Kelvin-Sonden-Methode kann das Oberflächenpotenzial eines Elektreten bestimmt werden. Dies funktioniert jedoch nur für einseitig metallisierte Elektrete und nicht für Thermoelektrete mit Dipolcharakter. Bei dieser Methode wird eine sich bewegende, leitfähige Platte wenige Millimeter über den Elektreten gebracht. Das Potenzial dieser Platte kann über einen Regelkreislauf eingestellt werden. Die Ladungen im Elektreten erzeugen Kompensationsladungen in der Rückelektrode und in der beweglichen Elektrode. Durch die Bewegung ändert sich deren Anzahl, was zu einem periodischen Stromfluss zwischen den beiden Elektroden führt. Über eine an die bewegliche Platte angelegte Gleichspannung wird das Feld im Luftspalt so ausgeglichen, dass kein Strom mehr zu messen ist. Aus der angelegten Spannung kann so

das Oberflächenpotenzial berechnet werden. Vorteil dieser Methode ist, dass das Oberflächenpotenzial und somit die Ladung im Material berührungslos gemessen werden kann, ohne es zu verändern [73]. Allerdings kann keine direkte Aussage über den Ladungsschwerpunkt getroffen werden, was zu einer Verfälschung der tatsächlichen Ladungsmenge und des Oberflächenpotenzials führen kann, sofern die Ladung nicht oberflächennah gespeichert ist. Eine Modifikation der Kelvin-Sonden-Methode, welche deren Auflösung in den Nanometerbereich erweitert, wird in Kapitel 3 vorgestellt. Eine schematische Darstellung dieser Methode zeigt Abbildung 2.14:

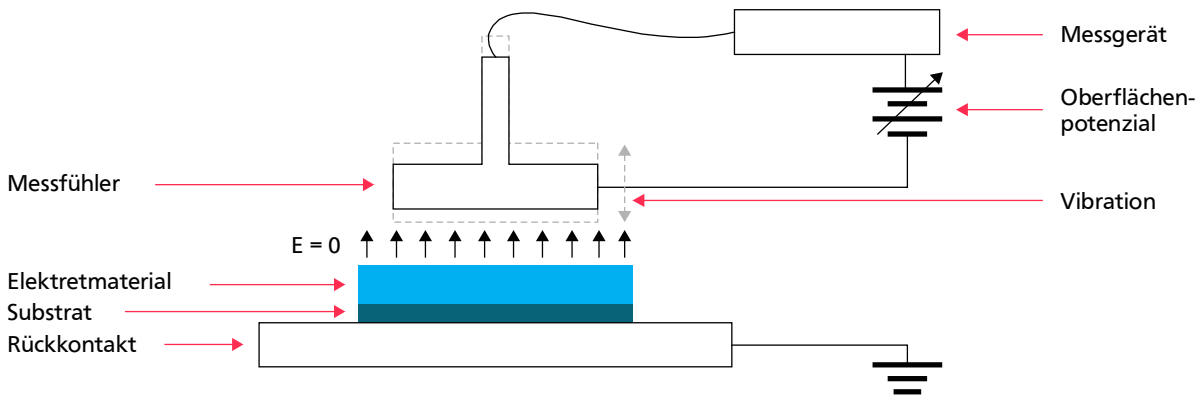


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Kelvin-Sonden-Methode zur Bestimmung des Oberflächenpotenzials von Elektretmaterialien nach [73]. Über eine zusätzliche Spannung an einem vibrierenden Messfühler kann das elektrische Feld zwischen der Elektretoberfläche und dem Messfühler kompensiert werden. Aus dem Wert der dafür notwendigen Spannung ist es nun möglich das Oberflächenpotenzial zu bestimmen.

2.4.2 Indirekte Methoden: Messung der Ladungsverteilung

Sind weitere Daten über die Proben verfügbar, wie z.B. Dicke, Dielektrizitätszahl, Zusammensetzung des Materials und ggf. Anordnung von mehreren Schichten, können speziellere Methoden zur Bestimmung der Elektreteigenschaften verwendet werden. Diese lassen sich in drei Kategorien untergliedern:

- Akustische Methoden
- Thermische Methoden
- Elektrische Methoden

Bei den akustischen Methoden wird eine Druckwelle erzeugt, welche innerhalb weniger Mikrosekunden durch das Material propagiert. Die Druckwelle lässt sich auch als Kompressionswelle auffassen, die longitudinal zu ihrer Ausbreitungsrichtung zunächst zu einer Kompression und anschließend zu einer Dehnung des Materials führt. Somit verschiebt die Welle lokal gespeicherte Ladungen während sie durch das Material propagiert. Diese Ladungsverschiebung kann über einen Kurzschlussstrom zwischen Front- und Rückseitenmetallisierung des Elektretes gemessen werden. Abhängig von der Art und Weise wie eine solche Druckwelle erzeugt wird, gibt es unterschiedliche Bezeichnungen für die Methoden: so kann die Druckwelle über einen kurzen Laserpuls (engl. *laser induced pressure pulse*, LIPP) oder durch einen piezoelektrischen Aktor (engl. *piezoelectrically generated pressure pulse*, PPS) erzeugt werden. Teilweise wird die PPS auch als gepulste, elektroakustische Methode (engl. *pulsed electro acoustic method*, PEA) bezeichnet. Mit einer typischen Auflösung moderner Messgeräte von 1 GHz und einer mittleren Schallgeschwindigkeit von ca. 2 km/s in Polymeren ergibt sich eine untere Auflösungsgrenze von ca. 1 μm [69]. Um diese Auflösung zu erhöhen, können schnellere Messgeräte im Bereich

von 10 GHz oder aber ultrakurze Laserpulse im Bereich einiger Piko-Sekunden verwendet werden, was den apparativen Aufwand jedoch stark erhöht [67].

Thermische Methoden nutzen die Ausdehnung der Probe und somit eine Verschiebung des Ladungsschwerpunktes in Bezug zu äußeren Elektroden, wenn die Probe erhitzt wird [66]. Je nachdem in welcher Form die Wärme eingebracht wird, gibt es unterschiedliche Bezeichnungen und erreichbare Auflösungen. So kann der Wärmeeintrag beispielsweise durch periodische Laserpulse erzeugt werden, was in der Literatur als Laser-Intensitäts-Modulation (engl. *laser intensity modulation method*, LIMM) bezeichnet wird [74]. Die erzeugte Hitze wandert durch das Material und verschiebt den Ladungsschwerpunkt, was wiederum über einen Kurzschlussstrom gemessen werden kann. Im Gegensatz zu den akustischen Methoden ist die Wärmeleitung in der Probe kein lokaler Prozess, sondern ein Diffusions-Prozess. Dies macht die Auswertung komplizierter und erfordert, falls die Verteilung und nicht nur der Schwerpunkt der Ladung bestimmt werden soll, eine Entfaltung der Messwerte. Typische Auflösungsgrenze dieser Methode liegen, abhängig von Geometrie und Beschaffenheit der Probe, zwischen unter 1 μm und bis zu 10 μm [67].

Sowohl akustische als auch thermische Methoden funktionieren nicht zuverlässig, wenn die Proben sehr dünn sind und aus mehreren Lagen unterschiedlicher Materialien bestehen. Bedingt durch Reflektionen der Wellen an den Grenz- oder Abschlussflächen, kommt es zu Schwierigkeiten bei der Interpretation und Auswertung der Messsignale, was die Auflösung in diesen Fällen deutlich reduziert.

Als relativ einfache Methode zur Bestimmung des Ladungsschwerpunktes in anorganischen Elektreten bietet sich die CV-Methode an. Hierbei wird zunächst die Kapazität einer Metall-Elektret-Halbleiter-Schicht vor der Aufladung gemessen und anschließend erneut nach der Aufladung. Durch die zusätzlichen Ladungsträger im Inneren verschiebt sich die Flachbandspannung der Anordnung in Abhängigkeit von Menge und Polarität der eingebrachten Ladung [75]. So kann rechnerisch ein Ladungsschwerpunkt bestimmt werden, sofern die Dicke, die Dielektrizitätszahl sowie das Oberflächenpotenzial nach der Aufladung bekannt sind. Allerdings ist diese Methode nur mit zusätzlichen Annahmen dafür geeignet, Materialien mit mehreren Schichten oder mehr als einem Ladungsschwerpunkt zu analysieren.



3 Raster-Kraft-Mikroskop-basierte elektrostatische Charakterisierungsmethoden

In Abschnitt 2.4 wurden Methoden zur Charakterisierung von Elektretmaterialien vorgestellt, welche mit hohem messtechnischem Aufwand bestenfalls räumliche Auflösungen im Bereich von ca. 1 μm erzielen. Mit speziellen, hochauflösenden Messmethoden ist es jedoch möglich auch Aussagen über Elektreteigenschaften in kleineren Dimensionen zu treffen. Eine vielversprechende Methode, mit einer Sub-Mikrometer-Auflösung, ist eine besondere Art der Raster-Kraft-Mikroskopie, die Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie. Nach einer generellen Einführung zur Raster-Kraft-Mikroskopie folgt in diesem Kapitel die Behandlung einer qualitativen sowie einer quantitativen Methode zur Messung elektrostatischer Eigenschaften mit dem Raster-Kraft-Mikroskop.

3.1 Raster-Kraft-Mikroskopie

Mit der immer größer werdenden Rechenleistung moderner Computer gelingt es der Mikroskopie in vielen Bereichen in einen Auflösungsbereich vorzudringen, der Nanostrukturen sichtbar machen kann. Nanostrukturen besitzen, je nach Definition, Strukturgrößen unterhalb 1.000 nm bzw. 100 nm [76], was hochauflösenden Mikroskopen teilweise die Bezeichnung „Nanoskop“ (engl. *nanoscope*) einbringt. Auch wenn der Begriff der Auflösung ursprünglich durch Ernst Abbe als Folge von frühen Überlegungen zu optischen Mikroskopen entstand [77], kann er ebenso auf nicht optische Messmethoden übertragen werden. Hier bezeichnet der Begriff der Auflösung stets die untere Grenze der Fähigkeit einer Methode, zwei Merkmale voneinander zu unterscheiden.

Erste Ideen, welche Möglichkeiten hochauflösende Mikroskope der Wissenschaft und der Industrie eröffnen, zeigte bereits Richard Feynman in seiner viel zitierten Rede „There is plenty of room at the bottom“ auf. Inspiriert durch diese Vorstellungen, wurden im Laufe der 1980er Jahre bei IBM zunächst das Raster-Tunnel-Mikroskop (engl. *scanning-tunneling-microscope*, STM) entwickelt, welches erstmals Nanostrukturen metallischer Materialien visualisierte [78]. Getrieben, die Beschränkung auf leitfähige Materialien aufzuheben, wurde kurze Zeit später, ebenfalls bei IBM, das Raster-Kraft-Mikroskop (engl. *atomic-force-microscope*, AFM) entwickelt [79].

Neben höchstaflösenden Messgeräten, wie dem Raster-Elektronen-Mikroskop, optischen Interferometern oder Röntgenfluoreszenz-Spektrometern zählt das Raster-Kraft-Mikroskop auch heute noch zu einem der Standardmessgeräte in der Oberflächenforschung [80]. Sein genereller Aufbau kann in vier Hauptkomponenten unterteilt werden:

- piezoelektrische Aktoren für die Bewegung von Probe und Biegebalken
- ein Biegebalken, auch Cantilever genannt, mit einer feinen Spitze die einen Durchmesser von wenigen Nanometern besitzt
- ein System zur Detektion der Auslenkung des Cantilevers, welches meist ein Laser mit Fotodetektor ist
- eine komplexe Steuerungs- und Regelungsautomatik

Während einer Messung wird der Cantilever durch Piezoaktoren zeilenweise in x- und y- Richtung über die Probe bewegt und die Messwerte aufgenommen. Dabei existiert üblicherweise

eine schnelle Richtung, in der alle Messpunkte für eine Bildzeile sowohl vorwärts als auch rückwärts aufgenommen werden und eine langsame Richtung, die anschließend nur die zu vermessende Zeile wechselt. Das Messergebnis baut sich folglich Zeile für Zeile auf. Die Kraft zwischen Probe und Spitze führt zu einer Verbiegung des Cantilevers, was sich von einem Detektionsmechanismus registrieren lässt. Dieses Signal wird durch die Elektronik entweder direkt in ein Topografiesignal umgewandelt oder zur Nachregelung der Entfernung zwischen Spitze und Oberfläche über einen weiteren Piezoaktor in z-Richtung genutzt. Abhängig vom Messmodus und der zu detektierenden Kraft lassen sich andere Regelungsalgorithmen verwenden, welche in den Unterabschnitten 3.1.1 und 3.1.2 behandelt werden. Typische AFM-Messungen haben eine maximale Kantenlänge von 100 µm mit einer maximalen Topografie von 10 µm und benötigen einige Minuten pro Messung. Aktuelle Regelungstechnik kann die Messgeschwindigkeit jedoch so weit erhöhen, dass mehrere Messungen pro Sekunde durchführbar sind, was als Video-Rate-AFM bezeichnet wird [81].

Die Kräfte, die zwischen der Probenoberfläche und Spitze wirken, können abhängig von der Entfernung klassifiziert werden. Abbildung 3.01 zeigt eine mögliche Klassifizierung, mit Abständen und einer Unterscheidung zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften:

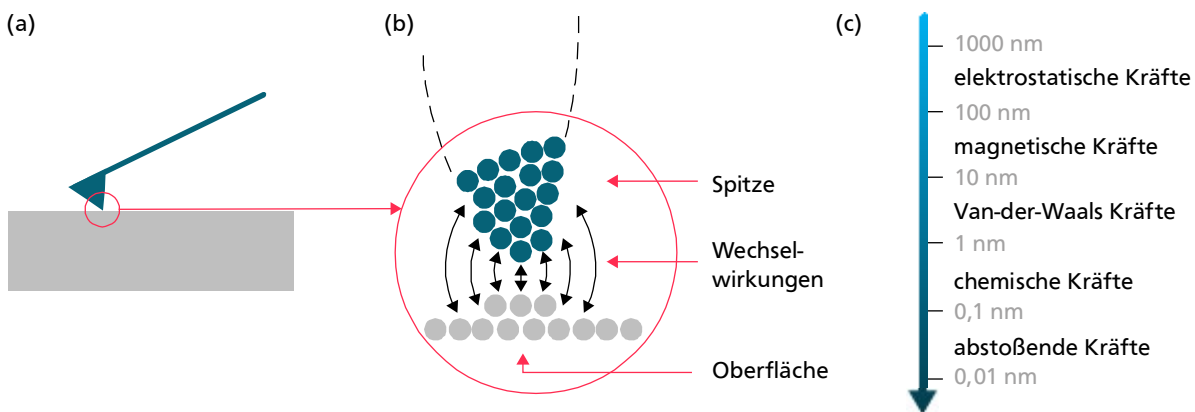


Abbildung 3.01: Entfernungabhängige Kraftwirkung zwischen Spitze und Oberfläche nach [82]. In (a) sind Spitze und Probe zu sehen, welche in (b) auf atomare Größe schematisch vergrößert wurden. (c) zeigt entfernungsabhängig die dominierenden Kräfte, welche bei sehr kleinen Abständen nur abstoßend sind. Bei größeren Abständen werden diese von den anziehenden Van-der-Waals-Kräften überlagert. Ab Abständen oberhalb von 10 Nanometern wirken auch Kapillarkräfte und langreichweitige Kräfte wie die elektro- oder magnetostatische Kraft.

Unter Vernachlässigung von elektro- oder magnetostatischen Kräften ist es möglich den Kraftverlauf zwischen Spitze und Oberfläche über das sogenannte Lennard-Jones-Potenzial V_z anzunähern. Dies kann über zwei Terme, die mit unterschiedlichen Potenzen die Entfernungsabhängigkeit darstellen, gemäß Formel (3.01) modelliert werden [83]:

$$V_z \propto \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (3.01)$$

mit

r : Abstand Spitze / Probe $[r] = \text{m}$

σ : Gleichgewichtsabstand $[\sigma] = \text{m}$

Aus der klassischen Mechanik ist bekannt, dass eine Änderung des Potentials mit dem Abstand eine Kraft beschreibt. So kann die erste Ableitung des Lennard-Jones-Potentials V_z als die Kraftwirkung F zwischen Spitze und Probe angesehen werden. Da beide Terme unterschiedlich stark skalieren, wirken bei sehr großen Abständen keine Kräfte, bei mittleren Abständen anziehende

und bei sehr kleinen Abständen abstoßende Kräfte. In Abbildung 3.02 wird das Lennard-Jones-Potenzial, die wirkende Kraft sowie drei Messbereiche der Raster-Kraft-Mikroskopie dargestellt:

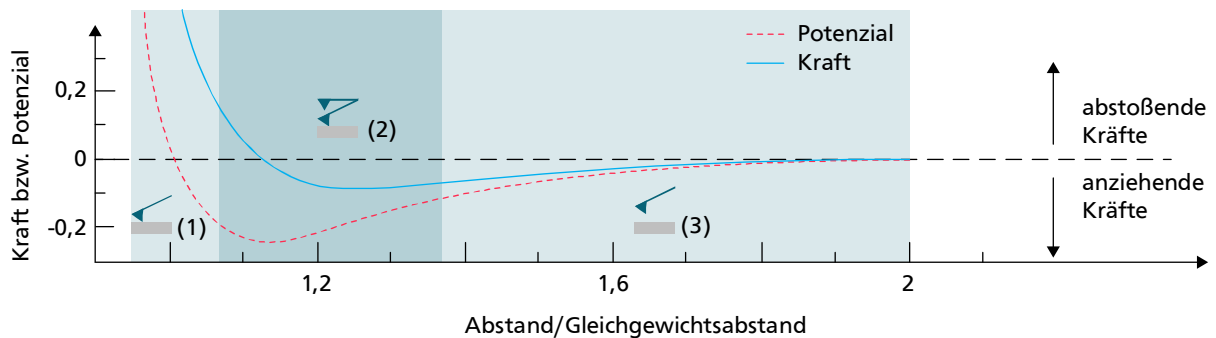


Abbildung 3.02: Lennard-Jones-Potenzial V_z und Verlauf der Kraft F zwischen Spitze und Oberfläche nach [83]. Der Abstand r sowie der Gleichgewichtsabstand σ stimmen mit der Betrachtung in Formel (3.01) überein. Zusätzlich sind drei Bereiche für unterschiedliche Betriebsmodi der Raster-Kraft-Mikroskopie nach [84] eingezeichnet.

Anhand der markierten Bereiche lassen sich die drei Betriebsmodi des AFM ableiten:

- Kontakt-Modus (1) (statisch)
- intermittierender Kontakt-Modus (2) (oszillierend)
- Kein-Kontakt-Modus (3) (oszillierend)

Je nach Definition gibt es über 50 verschiedene Arten in denen ein AFM betrieben werden kann [85], sie sind jedoch alles Spezialfälle der drei hier beschriebenen Grundmodi.

3.1.1 Kontakt-Modus

Als Kontakt-Modus wird die Betriebsart bezeichnet, welche bereits im allerersten Raster-Kraft-Mikroskop Anwendung fand [79]. Sie stellt den einfachsten Mess-Modus dar und ist Grundlage vieler aufwändigerer Methoden [85]. Nähert sich die Spitze des AFM der Probenoberfläche, so wirken wie in Abbildung 3.02 dargestellt zunächst anziehende und später abstoßende Kräfte. Im Kontakt-Modus befindet sich die Spitze während der ganzen Messung in einer Entfernung, in der nur abstoßende Kräfte wirken. Gemäß dem dritten Newtonschen Gesetz, erzeugt die Kraft, welche die Spitze auf die Oberfläche ausübt, eine entgegengesetzte Kraft von der Oberfläche auf die Spitze. Solange der Cantilever am Ende der Spitze mechanisch betrachtet deutlich weicher als die Oberfläche ist, was durch die richtige Dimensionierung von Länge, Höhe und Breite des Cantilevers einfach zu bewerkstelligen ist [86], führt der Kontakt zwischen Spitze und Probe nicht zu einer Modifikation der Probenoberfläche. Nach dem Hooke'schen Gesetz kann somit die Auslenkung des Biegebalkens Δz unter Annahme der Federkonstante k des Biegebalkens für eine Kraft ΔF nach Gleichung (3.02) abgeschätzt werden:

$$\Delta z = -\frac{\Delta F}{k} \quad (3.02)$$

Somit wird für eine große Auslenkung des Cantilevers entweder eine kleine Federkonstante oder aber eine große Kraft benötigt, wobei letzteres möglicherweise die feine Spitze oder die Probe beschädigen kann. Deshalb haben Cantilever für Messungen im Kontakt-Modus meist Federkonstanten von wenigen N/m, sodass bereits geringe Kräfte auf die Spitze zu einer ausreichenden Auslenkung führen. Besonders bei schnellen Topografieänderungen wirken jedoch sehr große Kräfte auf die Spitze, was zu einer Beschädigung von Probe oder Spitze führen kann.

Um dieses Problem zu umgehen, kann der Kontakt-Modus mit einer Regelung betrieben werden, die versucht die Auslenkung des Cantilevers über einen zusätzlichen z-Piezoaktor konstant zu halten. Aus dem dafür notwendigen Regelsignal wird die Topografie bestimmt.

3.1.2 Oszillierende Modi

Obwohl die Verwendung eines zu einer periodischen Schwingung angeregten Cantilevers bereits in der ersten Veröffentlichung zum Raster-Kraft-Mikroskop vorgeschlagen wurde, dauerte es noch mehrere Jahre bis sich oszillierende Messmethoden etablierten [87]. Das Grundprinzip dieser Methoden ist immer gleich: über einen Piezoaktor wird der Cantilever zu einer Schwingung nahe einer Resonanzfrequenz angeregt, sodass auf die Spitze wirkende Kräfte zu einer Änderung der Schwingungsamplitude oder der Schwingungsphase führen, welche detektiert werden kann.

Vereinfacht kann der Cantilever als ein schwingfähiges Feder-Masse-System ohne Dämpfung betrachtet werden, welches aus einem einseitig eingespannten Biegebalken mit einer Masse an seinem Ende besteht [88]. Gemäß Gleichung (3.03) lässt sich solch einem schwingfähigen Feder-Masse-System eine Resonanzfrequenz f_0 zuordnen:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot c \cdot \sqrt{k} \quad (3.03)$$

mit

c :	Funktion der Biegebalkenmasse	$[c] = \text{kg}^{-0,5}$
k :	Federkonstante	$[k] = \text{N/m}$

Wirken durch eine Änderung des Abstands zwischen Spitze und Probenoberfläche anziehende oder abstoßende Kräfte auf die schwingende Spitze, so kann dies als eine Änderung der Federkonstante angesehen werden, wodurch sich die Resonanzfrequenz des Systems zu f'_0 ändert, wie Gleichung (3.04) zeigt:

$$f'_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot c \cdot \sqrt{k'} \quad (3.04)$$

Sofern die mechanische Anregung bei der Resonanzfrequenz geschieht, führt dies zu einer verminderten Schwingungsamplitude und zu einer veränderten Phase, welche von der Regelungselektronik detektiert werden. Bei einer Änderung der Schwingungsamplitude kann die nachgelagerte Regelung eingreifen, um die Kraftwirkung auf die Spitze konstant zu halten und so Informationen über die Topografie zu sammeln. Grundsätzlich ist es in diesem Modus möglich aus der Änderung der Amplitude oder der Phase die Topografie zurückzurechnen oder aber durch eine Regelung diese beiden Parameter konstant zu halten, sodass die Regelparameter Aufschluss über die Probentopografie liefern. Außerdem können in diesem Modus zusätzlich zur Topografie durch Auswertung der Schwingungsamplitude und der Schwingungsphase Informationen über weitere Probeneigenschaften, wie z.B. die mechanische Härte, gesammelt werden [89]. Abhängig von der Höhe der Schwingungsamplitude, welche auch den größten und kleinsten Abstand zwischen Spitze und Probe bestimmt, lassen sich zwei Betriebsmodi unterscheiden [90]. Im Kein-Kontakt-Modus ist die Amplitude relativ klein und die Spitze im Mittel relativ weit von der Oberfläche entfernt, sodass nur anziehende Kräfte auf die Spitze wirken. Im intermittierenden Kontakt-Modus werden hingegen größere Amplituden genutzt und es können sowohl abstoßende als auch anziehende Kräfte auf die Spitze wirken. In Abbildung 3.03 sind beide Methoden anhand des Abstandes zwischen Spitze und Probe sowie der Höhe der Amplitude dargestellt:

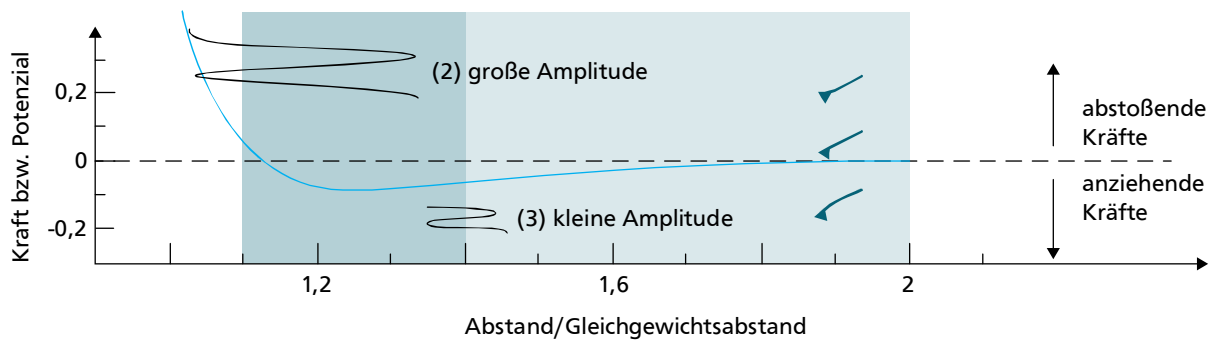


Abbildung 3.03: Mittlerer Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche sowie Schwingungsamplitude für den Kein-Kontakt- und den intermittierenden Kontakt-Modus nach [90]. Im intermittierenden Kontakt-Modus werden abstoßende Kräfte mit hohen Amplituden detektiert, im Kein-Kontakt-Modus nur anziehende Kräfte mit kleinen Amplituden. Der Abstand r sowie der Gleichgewichtsabstand σ stimmen mit der Betrachtung in Formel (3.01) überein

Kein-Kontakt-Modus

Im Kein-Kontakt-Modus, welcher physikalisch sinnvoller als naher Kontakt-Modus beschrieben werden kann, lässt sich die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Spitze minimieren indem während der Messung nur anziehende Kräfte wirken [91] [92]. Dies kann durch gezielte Wahl des Abstandes und der Schwingungsamplitude erreicht werden. Um kleine Schwingungsamplituden zu erzielen, werden typischerweise Cantilever mit hohen Federkonstanten und hohen Resonanzfrequenzen eingesetzt. Vorteil dieser Methode ist, dass sowohl die Spitze als auch die Probenoberfläche weitestgehend geschont werden, was den Einsatz von sehr feinen Spitzen erlaubt [93]. Sobald die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte auf die Spitze wirken, wird das System gedämpft, sodass es bei Wahl der richtigen Anregungsfrequenz zu einer Verminderung der Amplitude oder einer Phasenänderung kommt. Da die so erzielten Änderungen der Schwingungsamplitude sehr klein sind, benötigt es eine aufwändige Regelung, was aber auch mit einer hochgenauen topografischen Wiedergabe einhergeht. Neben der Untersuchung von sehr weichen Materialien, wie beispielsweise biologische Zellen, bietet diese Methode auch die Möglichkeit des Einsatzes in Flüssigkeiten [94]. Zusätzlich bietet sich diese Methode für Höchstauflösung und den Einsatz im Vakuum an. Als Voraussetzung werden jedoch Proben mit sich langsam ändernder Topografie sowie eine leistungsfähige Regelung benötigt.

Intermittierender Kontakt-Modus

Im intermittierenden Kontakt-Modus, auch als AC-Modus, IC-Modus, Dynamischer-Modus oder Tapping-Mode bekannt, wird der Cantilever ebenfalls zu einer Schwingung angeregt, allerdings ist die Amplitude dieser Schwingung so groß, dass die Kraftwirkung auf die Spitze stets zwischen abstoßend und anziehend wechselt (siehe Abbildung 3.03) [95]. Dies führt zu einer stärkeren Belastung der Spitze als beim Kein-Kontakt-Modus, jedoch ist die Belastung geringer als beim Kontakt-Modus. Laterale Kräfte, die beim Kontakt-Modus auftreten können, werden weitestgehend minimiert. Als weiteren Vorteil gegenüber dem Kein-Kontakt-Modus ist anzuführen, dass die Anforderungen an die Regelungselektronik nicht so hoch sind. Durch seine Vorteile, sowohl gegenüber Kontakt- als auch Kein-Kontakt-Modus, stellt der intermittierende Kontakt-Modus den am häufigsten verwendeten Messmodus dar.

3.1.3 Signalarten

Abhängig davon ob eine Messung im Kontakt- oder in einem oszillierenden Modus durchgeführt wird, werden unterschiedliche Signalarten detektiert. Die gängigsten Signale sind das Topografiesignal, die Schwingungsamplitude sowie die Phase der Schwingung, welche beispielhaft für dieselbe Stelle einer Probe in Abbildung 3.04 dargestellt sind. Je nach Messmethode und Kalibrierung können aus den Grundsignalen weitere Probeneigenschaften berechnet werden [85].

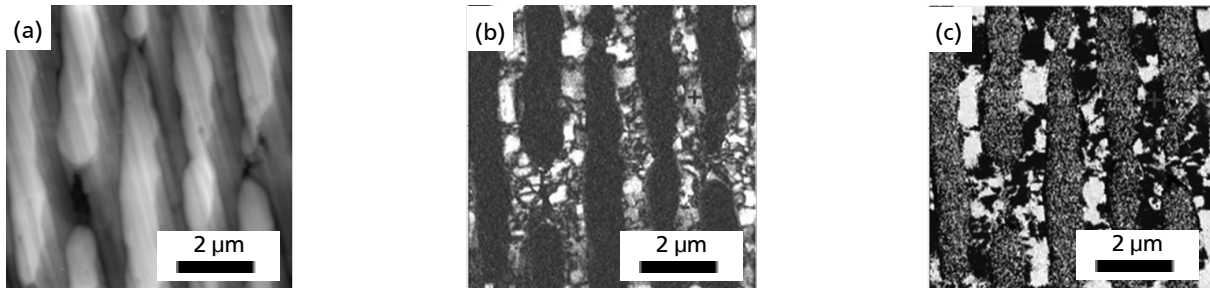


Abbildung 3.04: Grundsignalarten während einer Raster-Kraft-Mikroskop-Messung. Abbildung (a) zeigt das Topografiesignal in nm, (b) die Schwingungsamplitude in nm und (c) die Phase der Schwingung in ° nach [96]. Die Messergebnisse werden, wie in Abschnitt 3.1. beschrieben, zu einem x-y-Plot Zeilenweise zusammengesetzt und in Grauwerten dargestellt. Aus einer einzelnen Scan-Linie der obigen Messungen können Messwerte einzelner Positionen entnommen werden.

Das Topografiesignal stellt ein Abbild der tatsächlichen Topografie dar und ist in jedem Mess-Modus implementiert. Sofern das Raster-Kraft-Mikroskop kalibriert ist, können aus den Regelsignalen die jeweiligen Höhendaten für jeden Messpunkt berechnet werden. Dies ist insoweit akkurat, wie die jeweilige Spitze die Fähigkeit besitzt die Topografie auch tatsächlich abzubilden. Speziell unterschrittene Flanken oder sehr schnelle Änderungen der Topografie können zu Fehlern im Messergebnis führen [85].

Die Schwingungsamplitude wird nur bei den oszillierenden Methoden detektiert. Sie zeigt die aktuelle Amplitude und ist somit im Nicht-Kontakt-Modus deutlich kleiner als im intermittierenden Kontakt-Modus. Da eine Änderung der Schwingungsamplitude gleichzeitig auch eine Änderung der Kraft bedeutet, ist sie ein sehr direkter Indikator für Änderung in der Topografie. Bildlich kann sie auch als erste Ableitung der Oberfläche interpretiert werden. Besonders für das menschliche Auge ist dieses Messergebnis sehr anschaulich, da es starke Kontraste besitzt und oft schärfer wirkt als das eigentliche Topografiesignal [85].

Als letzte Signalart wird die Phasenverschiebung detektiert. Dieses Signal zeigt den Unterschied zwischen der anregenden elektrischen Schwingung und der resultierenden mechanischen Schwingung des Cantilevers. Obwohl diesem Signal in der Anfangszeit der Raster-Kraft-Mikroskopie wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde, wird es oft als Indikator für die Spitzen-Proben-Interaktion verwendet. Somit können Rückschlüsse auf die Härte des Materials gezogen werden, da weiche Materialien viel Interaktion mit der Spitze zulassen und eine größere Phasenverschiebung erzeugen als harte Materialien, die kaum Interaktion mit der Spitze haben [97]. Das gleiche Prinzip kann auch auf chemisch modifizierte Spitzen angewandt werden, so dass Reaktionen zwischen funktionalisierten Materialien und speziellen Spitzen über eine Auswertung der Phasenverschiebung beobachtet werden können [98].

Für einen detaillierteren Einblick in die Theorie der Raster-Kraft-Mikroskopie sei auf die Monografien „Scanning Probe Microscopy“ von Meyer et al. [99], „Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy“ von Bonnell [100], „Atomic Force Microscopy“ von Eaton und West [85] sowie „Nanoscale Calibration Standards and Methods“ von Wilkening und Koenders [101] verwiesen.

Weitere ausgesuchte Themen finden sich in “Scanning Probe Microscopy beyond Imaging” von Samorì [94].

3.2 Elektrostatische Messmethoden der Raster-Kraft-Mikroskopie

Mit der Raster-Kraft-Mikroskopie ist es zusätzlich zur Topografie auch möglich magnetische [102], chemische [98] oder elektrostatische Kräfte [103] zu detektieren. Im Spezialfall der elektrostatischen Kraft ist die Kraftauflösung unter optimalen Voraussetzungen dabei ausreichend, um die Auswirkungen einer einzelnen Elementarladung auf die Spitze zu detektieren [104] [105]. So ist es mit dieser Methode möglich elektrische Oberflächenpotenziale, Ladungen und Austrittsarbeitsunterschied zu messen.

Zur Messung der elektrostatischen Eigenschaften gibt es zwei Ansätze, welche sich durch die Auswirkung der Kraft auf eine Schwingung unterscheiden: einmal ist es Ziel eine Phasenverschiebung hervorzurufen, wobei die Auswirkung auf die Amplitude nicht beachtet wird [106]. Bei dem zweiten Ansatz soll eine Amplitudenänderung hervorgerufen werden [106]. Allerdings sind bei sehr kleinen Abständen zwischen Spitze und Probenoberfläche die elektrostatischen stets mit den topografischen Kräften überlagert. Um überlagerungsfrei und ohne Einfluss der topografischen Kräfte messen zu können, wird die Messung der elektrostatischen Kraft deshalb meist in einem Abstand von einigen zehn Nanometern zur Oberfläche durchgeführt. Zur Einhaltung dieses Abstandes hat sich die sogenannte „Lift-Mode-Technik“ etabliert [106]. Diese Zwei-Schritt-Technik nutzt zunächst den intermittierende Kontakt-Modus zur Bestimmung der Topografie und fährt diese im zweiten Schritt in einem definierten Abstand wieder ab. Während des zweiten Durchgangs wird eine Spannung an die Spitze angelegt um die elektrostatische Kraft zwischen Spitze und Oberfläche zu vergrößern und sie so detektieren zu können. In Abbildung 3.05 wird dieser Messablauf schematisch erklärt:

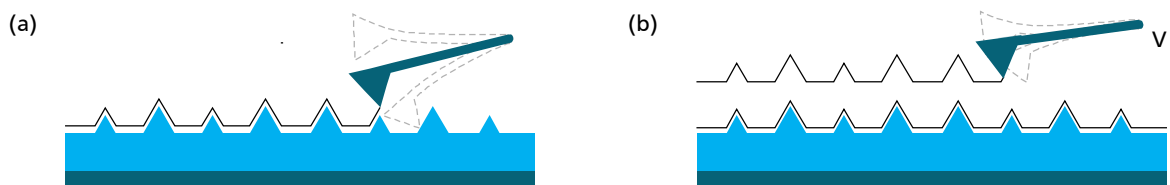


Abbildung 3.05: Schematische Abbildung der Lift-Mode-Technik zur Bestimmung der elektrostatischen Eigenschaften einer Probe nach [107]. In (a) wird zunächst im intermittierenden Kontakt-Modus die Topografie bestimmt um in (b) mit einem definierten Abstand die Oberfläche erneut abzurastern. Während des zweiten Durchgangs wird eine Spannung zwischen Spitze und Probe zur Verstärkung bzw. Detektion der elektrostatischen Wechselwirkung angelegt.

Auch wenn es Ansätze gibt, die mit spezieller Regelung eine simultane Messung von Topografie und elektrostatischen Eigenschaften erreichen [108] [109], sind die mit der Lift-Mode-Technik erzielten Ergebnisse in der Regel besser [110]. Bei der Bezeichnung der Methoden gibt es keine einheitliche Nomenklatur, sodass eine klare Abgrenzung nicht immer möglich ist [111]. Im Folgenden wird die Detektion der Phasenänderung als „Elektrostatische-Kraft-Mikroskopie“ (engl. *electrostatic-force-microscopy*, EFM) bezeichnet, die Detektion der Amplitudenänderung als „Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie“ (engl. *kelvin-probe-force-microscopy*, KPFM).

3.2.1 Elektrostatische-Kraft-Mikroskopie

Bei der Elektrostatischen-Kraft-Mikroskopie wird ein leitfähiger Cantilever im zweiten Durchgang der Lift-Mode-Technik mit einer zusätzlich angelegten sinusförmigen Wechselspannung $V_{ac} \cdot \sin(\omega_0 \cdot t)$ über die Oberfläche gerastert. Zwischen der Spitze und einer metallischen oder

halbleitenden Oberfläche kann sich aus der Differenz der Austrittsarbeiten der Materialien eine Potenzialdifferenz V_{CPD} ergeben, die typischerweise im Bereich von einigen zehn bis einigen Hundert Millivolt liegt. Ist die Oberfläche jedoch ein Elektretmaterial mit lokal gespeicherter Ladung, so entspricht V_{CPD} in guter Näherung dem Oberflächenpotenzial, was mehrere Volt betragen kann [112]. Vereinfacht kann dieses System aus Spitze und Oberfläche als einfacher Kondensator mit einer Kapazität C angesehen werden. Aus dieser Kapazität und der Potenzialdifferenz ΔV kann die in dem System gespeicherte elektrische Energie E_{el} nach Gleichung (3.05) berechnet werden:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \cdot Q \cdot \Delta V = \frac{1}{2} \cdot C \cdot \Delta V^2 \quad (3.05)$$

Die Änderung der Energie mit dem Ort beschreibt dabei in erster Näherung die entfernungsabhängige, elektrostatische Kraft F_z^{el} die auf die Spitze wirkt, wie Gleichung (3.06) zeigt:

$$F_z^{el} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \cdot (-V_{CPD} + V_{ac} \cdot \sin(\omega_0 \cdot t))^2 \quad (3.06)$$

Ändert sich die Austrittsarbeit des Materials oder befinden sich gespeicherte Ladungen an oder nahe der Oberfläche, kommt es zu einer Änderung von F_z^{el} , was wiederum zu einer Veränderung der Resonanzfrequenz des schwingfähigen Systems führt. Diese erzeugt eine Phasenverschiebung in der Schwingung, welche detektiert werden kann. Da die Verschiebung nicht von der absoluten Kraft, sondern nur vom Gradienten der elektrostatischen Kraft abhängt, wird diese Methode oft auch als Kraft-Gradienten-Messung bezeichnet [113]. Der grundsätzliche Aufbau dieser Methode ist in Abbildung 3.06 dargestellt:

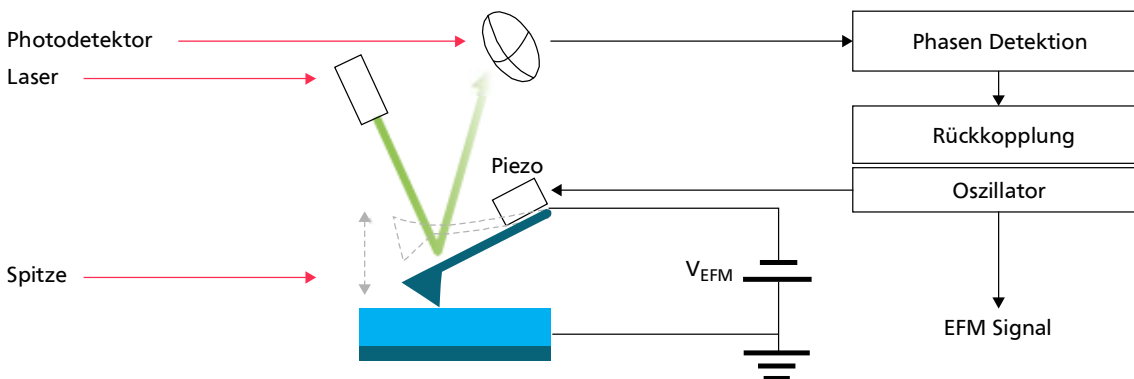


Abbildung 3.06: Schema der EFM-Methode nach [112]. Zwischen Spitze und Probe wird eine Wechselspannung angelegt, die die Spitze durch elektrostatische Kräfte zu einer Schwingung anregt. Ändern sich die elektrostatischen Eigenschaften der Probe, kommt es zu einer Phasenverschiebung in der Schwingung, welche detektiert werden kann.

Da die Detektion der Phasenverschiebung ohne zusätzlichen Regelkreis auskommt, kann in diesem Modus prinzipiell sehr schnell gemessen werden [110]. Deshalb ist die EFM-Methode sehr gut für eine qualitative Bestimmung der elektrostatischen Eigenschaften geeignet, für eine quantitative Bestimmung eignet sie sich jedoch nicht so gut, da der Zusammenhang zwischen Phasenverschiebung und Oberflächenpotenzial nicht einfach zu bestimmen ist [114].

3.2.2 Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie

Erste Untersuchungen mit der Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie wurden 1991 von Nonnenmacher et al. durchgeführt. Diese injizierten zunächst Ladungsträger im Nanometerbereich und untersuchten die aufgeladenen Bereiche anschließend [103]. Die Methode funktioniert ähnlich

der EFM-Methode, jedoch wird im zweiten Durchgang des Lift-Modus zusätzlich zur Wechselspannung noch eine Gleichspannung V_{dc} an die Spitze angelegt. Die elektrostatische Kraft F_z^{el} kann, unter Einbeziehung der Gleichspannungskomponente, analog zu 3.2.1 bestimmt werden wie (3.07) zeigt:

$$F_z^{el} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \cdot (-V_{CPD} + V_{dc} + V_{ac} \cdot \sin(\omega_0 \cdot t))^2 \quad (3.07)$$

Durch Auswertung von (3.07) kann F_z^{el} in mehrere, frequenzabhängige Bestandteile aufgeteilt werden, wie in Gleichung (3.08) dargestellt:

$$F_z^{el} = F_{dc} + F_{\omega_0} + F_{2\omega_0} \quad (3.08)$$

mit

$$F_{dc} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \cdot \left[(V_{dc} - V_{CPD})^2 + \frac{V_{ac}^2}{2} \right]$$

$$F_{\omega_0} = -\frac{\partial C}{\partial z} \cdot [(V_{dc} - V_{CPD}) \cdot V_{ac} \sin(\omega_0 \cdot t)]$$

$$F_{2\omega_0} = \frac{1}{4} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \cdot [V_{ac}^2 \cos(2\omega_0 \cdot t)]$$

Werden die einzelnen Bestandteile dieser Kraft mit Hilfe eines phasenempfindlichen Lock-In-Verstärkers ausgewertet, können die drei Kräfte separat gemessen werden. Da F_{dc} einen konstanten Anteil zur Auslenkung liefert und $F_{2\omega_0}$ weit entfernt von der Resonanzfrequenz liegt, ist ihr Anteil an der Gesamtschwingung des Cantilevers relativ klein. Die frequenzunabhängige Kraft F_{dc} ist stets größer Null und sowohl von der Höhe der Gleich- als auch der Höhe der Wechselspannung abhängig, wohingegen die Kraft $F_{2\omega_0}$ der zweiten harmonischen Schwingung von der Höhe der Wechselspannung abhängig ist und ebenfalls nicht Null werden kann. Einzig die bei der Resonanzfrequenz wirkende Kraftkomponente F_{ω_0} kann durch Anpassung der Gleichspannung auf null reduziert werden. Wird also die Gleichspannung durch die Regelung so angepasst, dass die Kraftkomponente F_{ω_0} gleich null wird, kann für jeden Messpunkt ein Wert V_{CPD} bestimmt werden. Dieser stellt, abhängig vom betrachteten Material, entweder die Austrittsarbeit oder aber bei Elektretmaterialien die gespeicherte Ladung inklusive Vorzeichen dar. Beispielhaft wird in Abbildung 3.07 eine KPFM-Messung an elektrostatisch strukturiertem PMMA gezeigt:

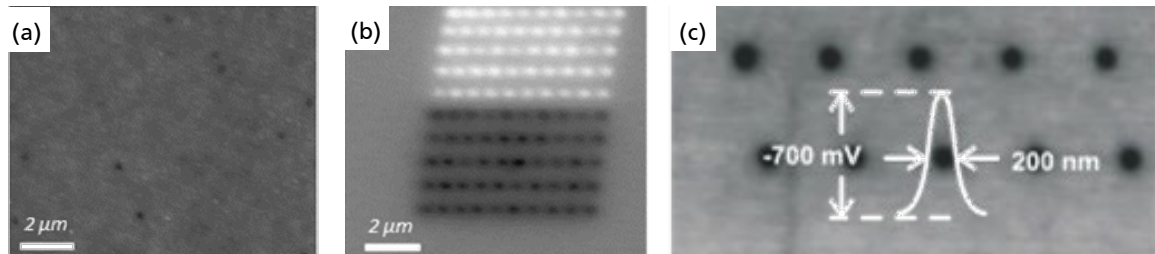


Abbildung 3.07: Elektrostatisch aufgeladene Punktstruktur in PMMA. (a) Messung der Proben topografie im intermittierenden Kontakt-Modus und (b) KPFM-Messung der gespeicherten Ladung. Es sind deutlich positive (hell) und negative (dunkel) Ladungspunkte zu erkennen, die zuvor ebenfalls mit einem Raster-Kraft-Mikroskop erzeugt wurden [115]. (c) Durch den Abstand im Lift-Mode und die parasitären Kapazitäten wird der Wirkungsquerschnitt der Spitze vergrößert, wodurch gespeicherte Ladungen in der KPFM-Messung wie kleine Berge, mit einer minimalen Halbwertsbreite von 50 bis 100 nm, erscheinen [116].

In Abbildung 3.08 ist das Prinzip der KPFM-Messung in einem Schaubild dargestellt:

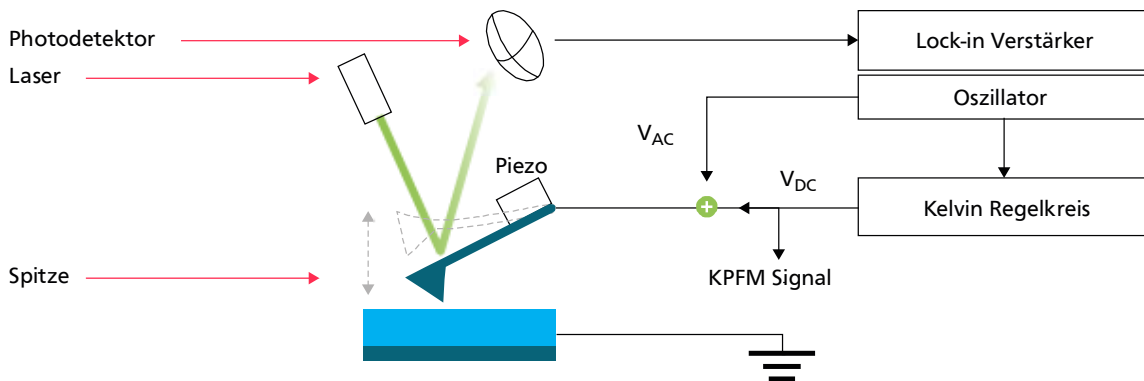


Abbildung 3.08: Schema der KPFM-Methode nach [112]. Zwischen Spitze und Probe wird eine Wechselspannung mit überlagerter Gleichspannung angelegt, die die Spitze durch elektrostatische Kräfte zu einer Schwingung anregt. Ändern sich die elektrostatischen Eigenschaften der Probe, kommt es zu einer Änderung der Amplitude, welche über Anpassung der Gleichspannung auf einen konstanten Wert geregelt werden kann.

Das Ergebnis der KPFM-Messung wird von zwei Eigenschaften maßgeblich beeinflusst:

- Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche
- Form der Spitze

Je größer der Abstand zwischen Probe und Oberfläche ist, desto kleiner wird die elektrostatische Kraft, da diese mit der dritten Potenz zum Abstand abnimmt. Gleichzeitig ist es aber notwendig einen gewissen Abstand einzuhalten, um das Prinzip der Lift-Modus aufrechtzuerhalten. Typischerweise befindet sich die Spitze in einem Abstand von 20 – 50 nm über der Probe. Die Form der Spitze und des Cantilevers bestimmt wie groß die parasitäre Kapazität zwischen Oberfläche und der Spitze ist. Da nicht nur das vordere Ende der Spitze zum Signal beiträgt, kann sich abhängig von Länge und Geometrie der Spitze das detektierte Signal verbreiten [117]. So kommt es, dass die laterale Auflösung dieser Methode für normale Spitzen auf ca. 40 nm heruntersgesetzt wird [118]. Dies führt auch dazu, dass Ladungen in der Oberfläche nicht einzeln, sondern in Form von Ladungsbergen dargestellt werden, wie in Abbildung 3.07 (c) gezeigt wird.

Abschließend ist hier noch ein Vergleich zwischen Topografie, EFM- und KPFM-Signal an einer ferroelektrischen Probe in Abbildung 3.09 gezeigt. Es ist anzumerken, dass die Kontraste im EFM-Signal stärker zu sehen sind, was eine qualitative Analyse erleichtert, jedoch nur das KPFM-Signal eine quantitative Aussage erlaubt:

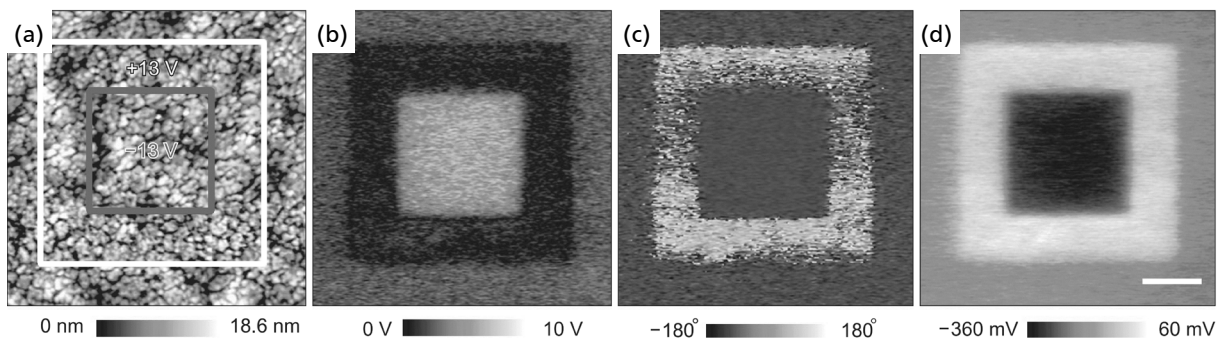


Abbildung 3.09: Ferroelektrischer $Pb(Zr_{0,35}Ti_{0,65})O_3$ Dünnsfilm, der mit ± 13 V polarisiert wurde, durch unterschiedliche Messmethoden mit dem AFM vermessen [110]. (a) Topografie der Probe, (b) Amplitude des EFM-Signals, (c) Phase des EFM-Signals und (d) KPFM-Signal.

4 Methodenentwicklung zur Charakterisierung der Ladungsverteilung in nanoskaligen Dünnschicht-Elektretmaterialien

Elektrostatische Phänomene auf der Nanometerebene zu untersuchen birgt die Möglichkeit Erkenntnisse über bisher unbekannte Mechanismen, beispielsweise zur Ladungsspeicherung, zu erhalten. Hochauflösende elektrostatische Charakterisierungsmethoden können somit Einblicke in Ladungsspeichermechanismen liefern, die mit herkömmlichen Methoden nicht einsehbar sind. In diesem Kapitel wird eines dieser Phänomene durch den Einsatz eines Raster-Kraft-Mikroskops und durch die Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie untersucht.

Mehrschichtsysteme aus Silizium-Oxid / Silizium-Nitrid / Silizium-Oxid (ONO) sind für ihre guten Ladungsspeichereigenschaften bekannt [119]. Grund dafür sind die energetisch tiefen Haftstellen, die sich an den Materialgrenzschichten ausbilden können. Typischerweise sind die einzelnen Schichten in solchen Elektreten nur wenige 100 nm bis hin zu wenigen Mikrometern dick. Obwohl die Bestimmung des Ladungsschwerpunktes in einer Monolage relativ einfach über die in Unterabschnitt 2.4.2 vorgestellte CV-Methode möglich ist, stellt sich die Bestimmung in Mehrschichtsystemen deutlich komplexer dar [32]. Mit Methoden, wie sie in Abschnitt 2.4 vorgestellt wurden, ist es nicht möglich solche Dünnschichtsysteme zu charakterisieren, da deren Auflösung zwar besser als die der CV-Methode ist, jedoch immer noch im Bereich einiger Mikrometer liegt [120]. Durch den Einsatz von Messfrequenzen im GHz-Bereich, ultrakurzen Laserpulsen und aufwändigen Algorithmen zur Signalentfaltung wird es diesen Methoden zwar ermöglicht immer bessere Auflösungswerte zu erhalten [121] [122] [123] [124], jedoch wird die Anzahl der dafür benötigten Materialparameter immer größer und die genaue Bestimmung dieser Parameter auch anspruchsvoller. Dies erhöht wiederum den Aufwand für eine exakte Bestimmung enorm, sofern die Auflösung sehr hoch sein soll [67] [125]. Handelt es sich um nichtmetallisierte Elektretmaterialien oder um Mehrschichtsysteme, ist aber auch der eben genannte Weg nicht zielführend, sodass der Ladungsschwerpunkt mit den genannten Methoden gar nicht zu bestimmen ist.

Ohne Aussage über den Ladungsschwerpunkt und über dort befindlichen Haftstellen ist es jedoch nicht möglich exakte Aussagen über die Lebensdauer solcher Systeme zu treffen. Um die Beschränkungen der konventionellen Methoden zu umgehen, wird in diesem Kapitel eine Methode entwickelt, die speziell für Mehrschichtsysteme mit geringen Schichtdicken geeignet ist. Dazu wird eine Messung mit Hilfe der Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie mit einer Auflösung von wenigen 10 nm [126] an einer besonders präparierten Schichtenfolge durchgeführt, welche insgesamt eine Auflösung von unter 100 nm erreicht. Die Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie stellt die momentan genaueste Methode zur Bestimmung von elektrostatischen Eigenschaften auf der Nanometerebene dar und übertrifft alternative Konzepte wie elektrostatische Kraft-Weg-Kurven [127] oder Messungen mit Teflon-modifizierten Spitzen [128]. Bis jetzt sind KPFM-Messungen an Grenzschichten nur für die Funktionsüberprüfung von Solarzellen und die Charakterisierung von pn-Übergängen verwendet worden [129] [130] [131] [132], oder aber zur Charakterisierung von elektrochemischen Ätz-Prozessen [133]. Zur Verifizierung der vorgestellten Methode werden Messungen an einem bekannten Modellsystem herangezogen, welches mittels plasma-unterstützter CVD-Verfahren (engl. *plasma enhanced CVD*, PECVD) hergestellt wurde. Die gewonnenen Ergebnisse werden mit Berechnungen und einer FEM-Simulation verglichen. Aus den gewonnenen Daten wird eine Veränderung des Ladungsschwerpunktes prognostiziert, was es erlaubt das Verhalten des Ladungsschwerpunktes bei thermischer Anregung zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Methode werden im Folgenden neue Erkenntnisse über die Ladungsspeichermechanismen von mehrlagigen anorganischen Elektretmaterialien gewonnen.

4.1 Prinzip zur Messung von Dünnschicht-Elektreten

Mit der Raster-Kraft-Mikroskopie sind prinzipbedingt nur oberflächige Messungen möglich, sodass die Oberfläche mit den benötigten Informationen zum Ladungsaufenthalt erst erzeugt werden muss. Da es sich bei der Position der gespeicherten Ladung in der Probe um eine Tiefeninformation handelt, muss also eine Fläche erzeugt werden, die in z-Richtung ausgerichtet ist und diese in einem speziellen Probenhalter um 90 ° gedreht werden. So präparierte Proben können mit Hilfe der Kelvin-Sondern-Kraft-Mikroskopie untersucht werden. Der schematische Ablauf dieser Messung ist in Abbildung 4.01 dargestellt:

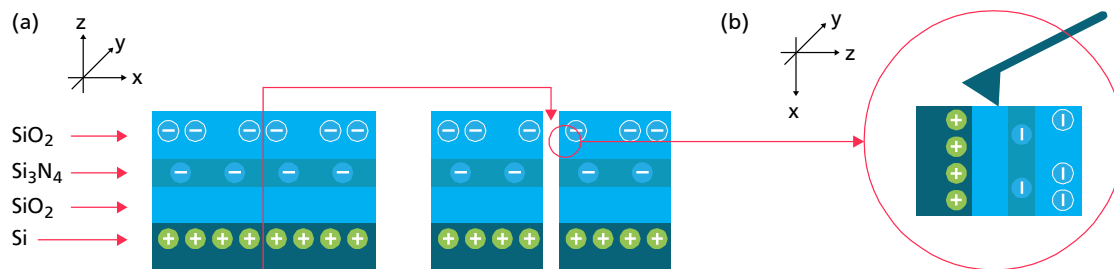


Abbildung 4.01: Schematischer Ablauf des Messprinzips. (a) Erzeugung eines frischen Querschnittes für die Messung. (b) Der frisch freigelegte Querschnitt des Mehrschichtsystems wird in einem vertikalen Probenhalter für das AFM eingebaut. KPFM-Messungen werden in z-Richtung des ONO-Mehrlagensystems durchgeführt.

Bei der Probenherstellung ist es sehr wichtig, eine ebene Fläche entlang der zy-Ebene zu erzeugen. Dies gelingt durch das sogenannte „Cleaven“ (dt. *sich einen Weg bahnen*) der Proben. Wird ein Riss in einem kristallinen Material erzeugt, so erfolgt der Bruch durch das ganze Material entlang einer Kristallgitterorientierung. Bei monokristallinen Silizium-Wafern funktioniert diese Methode sehr gut. Andere Methoden, wie das Teilen mit einer Wafersäge, einem Laser oder durch herkömmliches Brechen und anschließendes Polieren der Bruchkante würde die gespeicherte Ladung stark modifizieren, was Probleme bei der Bewertung der Messergebnisse erzeugt.

4.2 Modellsystem Oxid / Nitrid / Oxid

Als Modellsystem für die Messung wurde eine Schichtfolge aus Silizium-Dioxid, Silizium-Nitrid und Silizium-Dioxid gewählt, welche in vorherigen Untersuchungen hohe Ladungsstabilität zeigte [32]. Die einzelnen Schichten wurden in einem PECVD-Prozess erzeugt. Solche Schichten besitzen schlechtere Elektreteigenschaften als thermisch erzeugte Oxide oder Nitride [35]. Jedoch ist ein Mehrlagensystem mit homogenen Materialeigenschaften nicht anders herzustellen, da die thermischen Vorgänge, wie beispielsweise Oxidation, stets ein Siliziumsubstrat als Startschicht benötigen. Als passendes Verhältnis der Schichtdicken, hat sich ein Verhältnis von 3: 1: 3 zwischen Oxid und Nitrid herausgestellt, welches einerseits die mechanischen Spannungen minimiert, gleichzeitig aber auch die Ladungsspeichereigenschaften optimiert [32]. Die Herstellung des Schichtsystems erfolgte durch Abscheidung von 900 nm SiO₂, 300 nm Si₃N₄ und 900 nm SiO₂ auf hoch p-dotierte ($+10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 100 mm < 100 > Silizium Wafer in Auftragsfertigung bei der Firma iX-Factory.

4.3 Probenherstellung

Auf den gefertigten Wafern konnten Schichtdickenvariationen festgestellt werden, die hauptsächlich im Randbereich auftraten. Deshalb wurden für die Experimente nur der innere, homogene Teil des Wafers (60 mm x 60 mm) verwendet. Dieser Bereich wurde mit Hilfe einer

Wafersäge in Stücke zu je 20 mm x 20 mm zersägt. Im Anschluss an das Sägen wurde auf die Rückseite der Wafer eine ca. 50 nm dicke Schicht Gold in einem Sputter-Prozess aufgebracht, um in weiteren Schritten einen guten elektrischen Rückseiten-Kontakt herstellen zu können.

Die Aufladung der Materialien erfolgte mit der Corona-Methode bei Raumtemperatur und Umgebungsbedingungen. Als Hochspannungsquelle wurde ein Heinzinger PNC-60000-1 Hochspannungsgenerator verwendet, welcher eine Corona-Spannung von $-7,5$ kV erzeugte. Als Gitterspannung bei allen Aufladungen wurden -200 V eingestellt und so das Oberflächenpotenzial begrenzt. Der schematische Aufbau und die Orientierung der Probe für spätere Messungen sind in Abbildung 4.02 dargestellt:

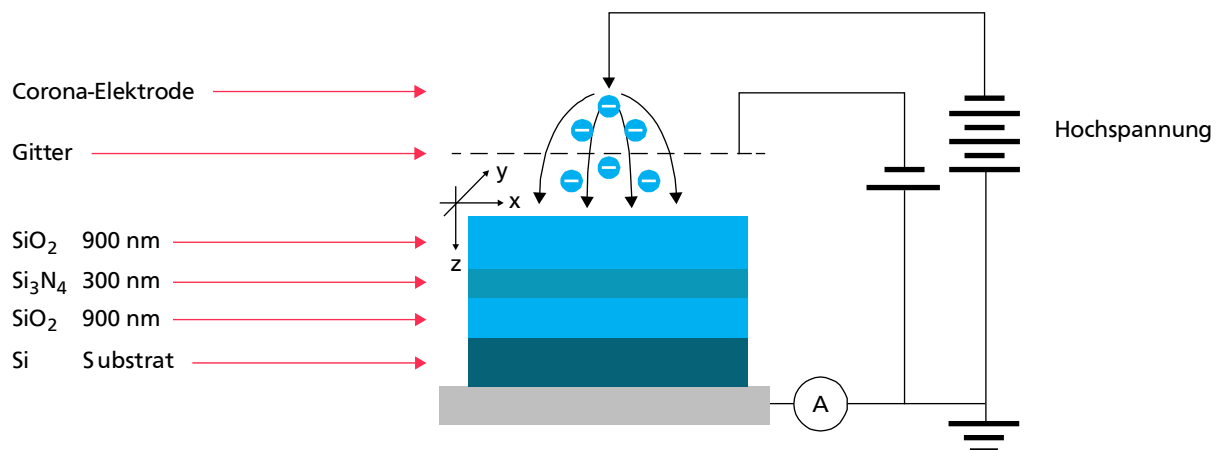


Abbildung 4.02: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Corona-Aufladung des ONO-Mehrlagensystems. Das maximale Oberflächenpotenzial kann über eine zusätzliche Gitterspannung eingestellt werden. Ein Koordinatensystem legt die Lage der z-Achse für weitere Betrachtungen fest, die Ladung wird auf die x-y-Ebene aufgebracht.

Nach der Corona-Aufladung wurde das Oberflächenpotenzial der Proben mit einem elektrostatischen Voltmeter TREK 369 bestimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit der Messwerte wurde das Oberflächenpotenzial auf jeder Probe über fünf Positionen gemittelt, sodass in jeder Ecke und in der Mitte der 20 mm x 20 mm großen Probe ein Messpunkt lag. Die Größe des Messfeldes des TREK 369 betrug dabei ca. 5 mm x 5 mm. Nach einer Aufladezeit von 360 s erreichten die Proben ein durchschnittliches Oberflächenpotenzial von -140 V, wobei 80 % des Potenzials bereits nach 120 s aufgebaut wurden.

Im Anschluss an die Aufladung wurden thermische Untersuchungen an den Proben durchgeführt, indem sie bei Temperaturen von 50 °C, 200 °C und 300 °C in einem Heraeus T5050EK Konvektionsofen gelagert wurden. Alle 30 min wurden die Proben nacheinander aus dem Ofen genommen und erneut das Oberflächenpotenzial gemessen. Innerhalb von 48 h zerfiel das Oberflächenpotenzial auf allen Proben vollständig, wobei ein rapider Ladungsverfall während der ersten zwei Stunden zu beobachten war. Dies lässt zwei Schlussfolgerungen zu:

- Alle Ladungen befinden sich nach der Corona-Aufladung in Haftstellen nahe der Oberfläche, wo sie durch thermisch bedingten Zerfall abwandern können [134]
- Innerhalb des Materials und an den Grenzflächen befinden sich keine Ladungen in energetisch tiefen Haftstellen

Im Gegensatz zu Zweischichtsystemen aus Silizium-Oxid und Silizium-Nitrid, bei denen das Nitrid als hydrophobe Lage nach außen wirkt, ist die Ladungsspeicherfähigkeit von unbehandelten PECVD ONO-Elektreten nicht sehr gut [35]. Allerdings können, wie bereits in Unterabschnitt 2.2.1 besprochen, die hydrophilen Eigenschaften des Oxids mit einer Behandlung durch

HMDS umgewandelt werden. So erhält das Silizium-Oxid einen hydrophoben Charakter [35]. Zur Beschichtung mit HMDS wurden die Proben vor der Aufladung für 100 min bei 200 °C in einem Ofen dehydriert. Direkt im Anschluss wurden die Proben in einen Exsikkator mit HMDS beschichtet. Im Unterdruck des Exsikkators verdampft das HMDS, da es einen sehr niedrigen Dampfdruck besitzt und bildet eine Silan-Monolage auf der Probenoberfläche aus. Anschließend wurden Kontaktwinkeluntersuchungen zur Überprüfung der hydrophoben Eigenschaften durchgeführt. Die so behandelten Proben zeigten eine deutlich verbesserte Ladungsstabilität, sodass ein anfänglicher Zerfall von ca. 10 % innerhalb von 24 h festzustellen war und das Oberflächenpotenzial anschließend für über 6 Monate nahezu stabil blieb. Deshalb wurden alle weiteren Untersuchungen an solch präparierten Proben durchgeführt. Mittels Temperaturlagertest bei Temperaturen zwischen 50 °C und 300 °C wurde die Ladungsstabilität der Proben überprüft, was in Abbildung 4.03 dargestellt ist.

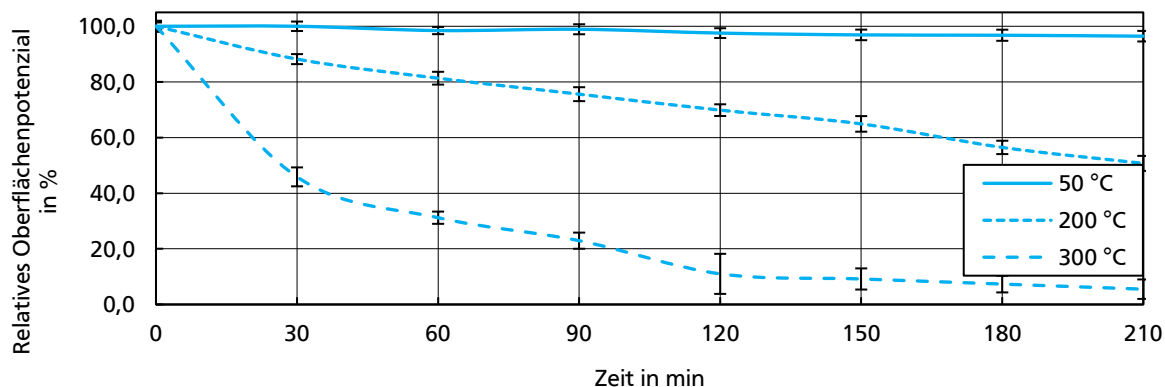


Abbildung 4.03: Zerfall des Oberflächenpotenzials an frisch geladenen, mit HMDS behandelten, ONO-Proben (n=5). Proben wurden nach dem Aufladen bei 50 °C, 200 °C und 300 °C gelagert. Bei 50 °C zeigen die Elektrete eine hohe Stabilität, die bei höheren Temperaturen rapide abnimmt. Die bei 300 °C gelagerten Proben, verlieren ihr Oberflächenpotenzial innerhalb von 210 min fast vollständig.

Nach 210 min zeigten die bei 50 °C gelagerten Proben nur einen geringen Zerfall von 5 %, wohin gegen die bei 200 °C gelagerten Proben bereits die Hälfte ihres Oberflächenpotenzials verloren hatten. Bei 300 °C gelagerte Proben, zeigten innerhalb der gleichen Zeit einen fast vollständigen Zerfall, sodass nur ca. 5 % des Oberflächenpotenzial erhalten blieben.

Während der Temperaturlagerung, kann die thermische Energie die schwach gebunden Ladungsträger zu unterschiedlichen Mechanismen anregen:

- Abfließen zur Rückseitenmetallisierung über eine gesteigerte Oberflächenleitfähigkeit
- Tieferes Eindringen in das Material und Rekombination mit anderen Ladungsträgern im Inneren
- Tieferes Eindringen in das Material und Speicherung in energetisch tieferen Haftstellen

In der Nähe von Grenzflächen, tritt der dritte Fall vermehrt auf [135]. Wie aus Abbildung 4.03 zu erkennen ist, führt eine Lagerung bei 300 °C dazu, dass die meiste Ladung ausgelöscht wird und nur ein sehr kleiner Anteil in ausreichend tiefen Speicherstellen gespeichert wird. Bei den mit 200 °C behandelten Proben befindet sich nach 210 min immer noch ca. 50 % der aufgebrauchten Ladung im Material, wobei ein Teil dieser Ladung in der Nähe der Grenzflächen gespeichert wurde. Solche Proben, die eine Wanderung von Ladung in tiefere Schichten zu den Grenzschichten erfahren, werden im Folgenden analytisch und mit Hilfe der Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie untersucht.

4.4 Analytische und numerische Lösung der Feldverteilung

Als Ergebnis der KPFM-Messmethode wird das aktuelle Potenzial ca. 30 nm oberhalb der gemessenen Probe detektiert. Um daraus Informationen über die tatsächliche Ladungsverteilung in einer Probe zu erhalten, muss diese Information aus den Messwerten abgeleitet werden. Dazu werden sowohl theoretische Betrachtungen als auch Finite-Elemente-Simulationen (FEM) für das Mehrlagensystem aus Oxid und Nitrid durchgeführt.

Die durch Corona-Aufladung auf die Oberfläche der Siliziumoxidschicht aufgebrauchte Ladung, erzeugt ein elektrisches Potenzial im Inneren der Probe, welches durch die auf eine Dimension reduzierte Poisson Gleichung gemäß (4.01) beschrieben werden kann:

$$\nabla^2 \varphi_z = -\nabla E_z = -\frac{\sigma_z}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,z}} \quad (4.01)$$

mit

φ_z :	Potenzial an Stelle z	$[\varphi_z] = \text{V}$
E_z :	Elektrisches Feld an Stelle z	$[E_z] = \text{V/m}$
σ_z :	Ladungsdichte an Stelle z	$[\sigma_z] = \text{C/m}^2$
$\varepsilon_{r,z}$:	Relative Dielektrizitätszahl an Stelle z	$[\varepsilon_{r,z}] = 1$

Der Zusammenhang zwischen aufgebrauchter Ladung, dielektrischer Verschiebung, elektrischem Feld, sowie Potenzial entlang der z -Achse des Materials, wie in Gleichung (4.01) beschrieben, ist in Abbildung 4.04 qualitativ dargestellt. Zur Visualisierung befindet sich die Multilage mit einer Dicke von 2.100 nm auf einem Siliziumsubstrat, welches bis $z = 3.000$ nm abgebildet ist.

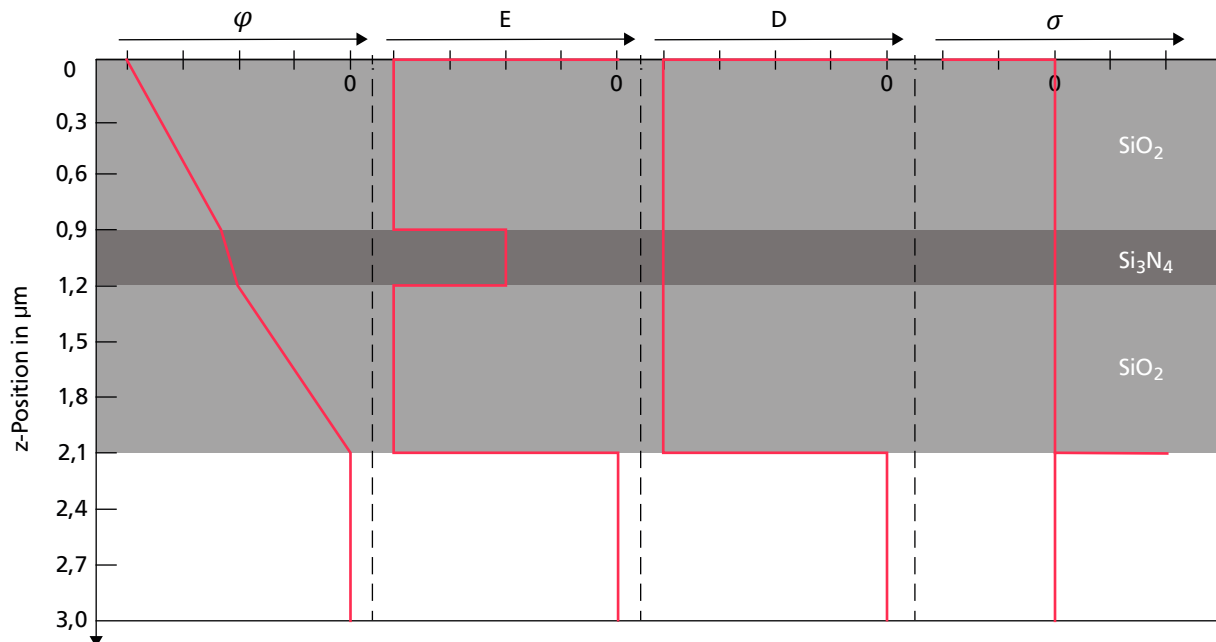


Abbildung 4.04: Qualitativer Zusammenhang zwischen elektrischem Potenzial φ , elektrischem Feld E , dielektrischer Verschiebung D und gespeicherter Ladung σ in einem Mehrlagensystem mit unterschiedlichen relativen Dielektrizitätszahlen. Der absolute Wert des elektrischen Feldes ist indirekt proportional zur Permittivität des Materials. Dementsprechend hat das elektrische Potenzial, welches gemäß (4.01) als Integral des elektrischen Feldes berechnet werden kann, eine Steigung von $1/\varepsilon_r$. Da das Silizium-Substrat wie ein idealer Leiter angesehen wird, sind φ , D und E in diesem Material gleich null.

In erster Näherung erzeugt die gesamte negative Ladung an der Grenzfläche zwischen Luft und Siliziumoxid bei $z = 0$ nm Kompensationsladungen an der Grenzfläche zwischen Oxid und Siliziumsubstrat an der Stelle $z = 2.100$ nm. Gemäß Formel (4.01) resultiert die Wirkung dieser Ladungen in einer konstanten dielektrischen Verschiebung, aus der sich unter Berücksichtigung der jeweiligen relativen Permittivität des Materials, das elektrische Feld an jeder z -Position herleiten lässt.

FEM-Simulationen des Modellsystems wurden mit COMSOL Multiphysics und dem zugehörigen Elektrostatik-Modul durchgeführt. Ziel der Simulation war, die Messwerte der KPFM-Methode mit den tatsächlichen Potenzialwerten im Innern der Probe zu vergleichen und somit die Einsatzfähigkeit der Methode zu validieren. Zu diesem Zweck wurde das System mit den oben genannten Materialgrößen und Schichtdicken simuliert. Die relative Dielektrizitätszahl beider Oxidschichten wurde mit 3,9 festgelegt, die von Siliziumnitrid mit 7,5 und die der umgebenden Luft mit 1. Abbildung 4.05 zeigt einen Ausschnitt des simulierten Potenzials an der für die Betrachtung relevanten Stelle. In der Simulation wurde angenommen, dass sich die Werte in y -Richtung nicht verändern, was für die Probenbreite von 20 mm und einer betrachteten Messfläche von $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ angemessen ist. Das elektrostatische Feld in der Simulation wird durch eine Flächenladungsdichte von $2,5\text{ mC/m}^2$ an der Stelle $z = 0$ nm erzeugt, welches Kompensationsladungen gleicher Menge aber unterschiedlicher Polarität im Siliziumsubstrat an der Stelle $z = 2.100$ nm hervorruft. Der Wert der Ladungsdichte ist so gewählt, dass sie einen Vergleich mit den messbaren Potenzialen der KPFM-Messung entspricht. Während dieser wird die Spitze ca. 30 nm oberhalb des Querschnittes in z -Richtung bewegt. Um in diesem Bereich ein ausreichend feines Netz für die Simulation zu erreichen, wurde die Netzgröße partiell verkleinert, sodass dort einen Gitterpunktabstand von ca. 5 nm vorliegt. Um den gesamten Rechenaufwand zu minimieren, wurde die Netzgröße in nicht relevanten Bereichen auf ca. 1.000 nm eingestellt.

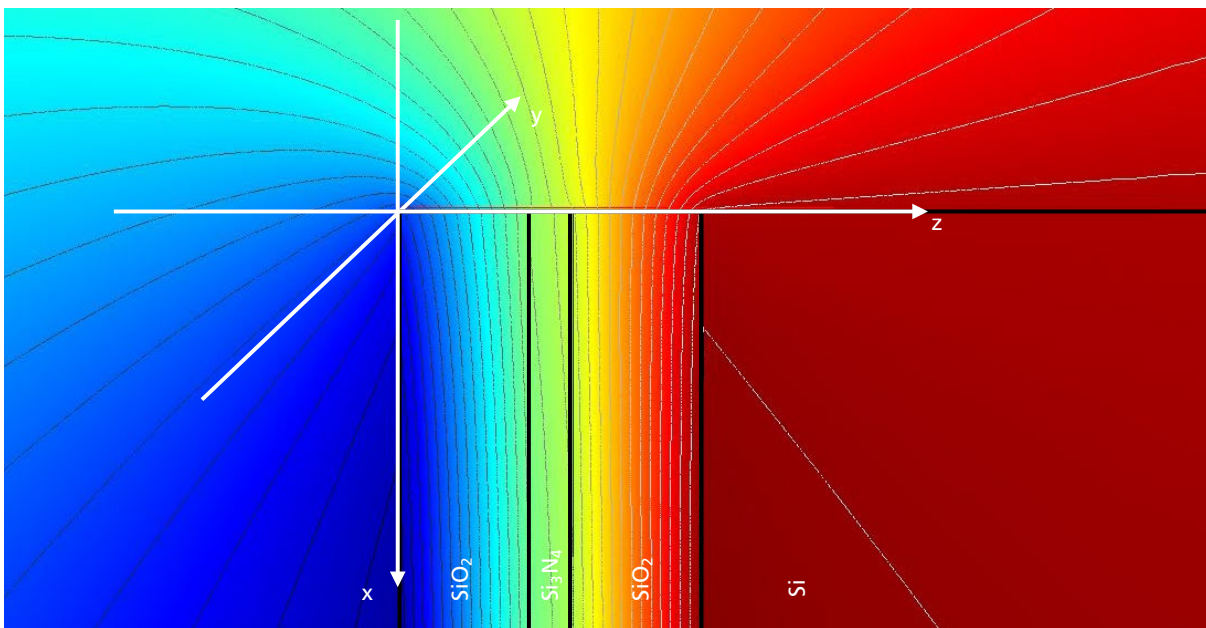


Abbildung 4.05: Qualitative FEM-Simulation der Potenzialverteilung im ONO-Mehrschicht-Elektrete und der umgebenden Luft. Grundlage der Simulation ist eine Oberflächenladungsdichte von $-2,5\text{ mC/m}^2$ an der Position $z = 0$ nm. Das Potenzial im Silizium-Substrat ($z > 2.100$ nm) (rot) liegt bei ca. 0 V, wohingegen das Potenzial an der oberen Oxid-Schicht (blau) in etwa -5 V beträgt. Mit größer werdender z -Koordinate steigt das Potenzial von -5 V (blau) auf 0 V (rot).

Im Vergleich zu den qualitativen Ergebnissen aus Abbildung 4.04 und Abbildung 4.05, zeigt Abbildung 4.06 quantitative Ergebnisse. Das jeweilige Potenzial für verschiedene x -Werte, welche entweder der Höhe über dem Material, auf der Schnittkante oder im Material entsprechen,

wird über z aufgetragen. Negative x -Werte stehen dabei für eine Schicht im Material, positive Werte für eine Schicht über dem Material in der umgebenden Luft.

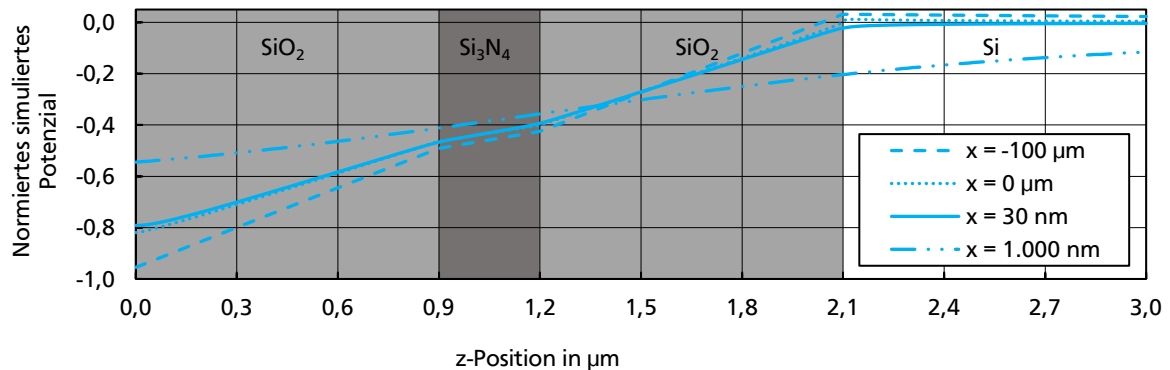


Abbildung 4.06: Querschnitt durch das simulierte Potenzial als Funktion der z -Koordinate für unterschiedliche x -Positionen. Negative x -Werte zeigen das Potenzial innerhalb der Probe, positive das Potenzial in der Luft über der Probe. Grundlage der Simulation ist eine Oberflächenladungsdichte von $-2,5 \text{ mC/m}^2$ an der Position $z = 0 \text{ nm}$ und Kompensationsladungen im Siliziumsubstrat bei $z = 2.100 \text{ nm}$. Der Potenzialverlauf an der Position der KPFM-Messspitze bei $x = +30 \text{ nm}$ ist, abgesehen von leichten Verrundungen an den Grenzflächen und unterschiedlichen Steigungen, vergleichbar mit dem Potenzial im Inneren der Proben.

Das Potenzial im Material kann ähnlich dem Potenzial in einem Plattenkondensator mit Ladungen auf der Oberfläche $z = 0 \text{ nm}$ und im Material $z = 2.100 \text{ nm}$ mit drei unterschiedlichen relativen Dielektrizitätskonstanten in der Mitte beschrieben werden. Der Potenzialverlauf besitzt eine Steigung, die indirekt proportional zu den relativen Dielektrizitätszahlen ist, was auch durch Lösen der reduzierten Poisson Gleichung in differentiellen Form gemäß (4.01) gezeigt werden kann. Nahe der Oberfläche kommt es zu Inhomogenitäten des elektrischen Feldes aufgrund des Übergangs zwischen Feststoff und Luft. Tiefer im Material ist das Feld homogen entlang der x -Achse. Dies führt dazu, dass es eine Abweichung zwischen dem tatsächlichen Feld im Inneren der Probe ($x = -100 \text{ µm}$) und dem Feld an der Oberseite gibt. Somit ist die Steigung bzw. der Gradient des Potenzials an der Oberfläche flacher als im Inneren des Materials. Allerdings spiegelt das Potenzial, welches von der KPFM-Messspitze gemessen wird, den Verlauf des Potenzials ausreichend genau wider, sofern die Steigung angepasst wird. Abgesehen von diesen Änderungen in der Steigung erscheint das Potenzial an den Übergängen zwischen den einzelnen Schichten geglättet. Der absolute Fehler zwischen dem Potenzial 30 nm über der Oberfläche und auf der Oberfläche ist im Bereich von $\pm 2,5 \%$, wohingegen sich das Potenzial 1.000 nm über der Probenoberfläche deutlich vom Potenzial bei $x = 0 \text{ nm}$ unterscheidet. Bei $x = 1.000 \text{ nm}$ ist so gut wie keine Unterscheidung der drei Bereiche mehr möglich. Typische Abstände, die mit Mikromanipulatoren und einem Mikroskop ohne zusätzliche Regelungstechnik eingestellt werden können liegen jedoch schon im Bereich einiger 10 µm . Deshalb ist es essenziell, zur Bestimmung des Potenzials die KPFM-Methode mit ihrem geringen Abstand zwischen Spitze und Oberfläche anzuwenden. Zusammengefasst kann das mit KPFM gemessene Potenzial als ausreichend genauer Spiegel des tatsächlichen Potenzials in der Probe angesehen werden.

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, werden Ladungen in anorganischen Elektretmaterialien bevorzugt an den Grenzflächen gespeichert, da dort vermehrt energetisch tiefe Zustände zu finden sind [135]. Somit scheint es realistisch, dass Ladungen, aktiviert durch thermische Energie von der Oberfläche ins Materialinnere wandern und an den Nitrid-Grenzflächen energetisch günstige Speicherstellen finden. Sollte dies zutreffen, ist eine weitere Bewegung in das Material auszuschließen. Eine Simulation dieses Vorgangs ist in Abbildung 4.07 gezeigt:

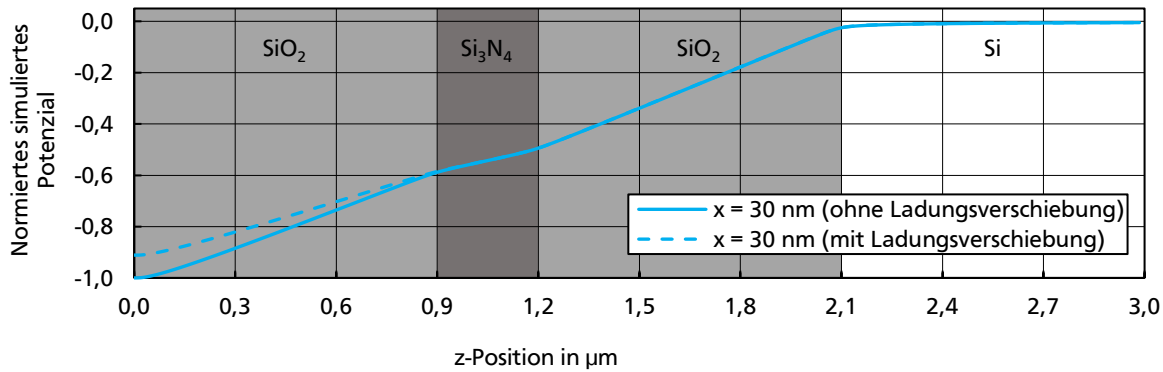


Abbildung 4.07: Querschnitt durch das simulierte Potenzial mit und ohne zusätzliche Ladungen an der oberen Oxid-Nitrid-Grenzfläche als Funktion der z-Koordinate für die Position der KPFM-Messspitze bei $x = +30$ nm. Grundlage der Simulation ist eine Oberflächenladungsdichte von $-2,5$ mC/m² an der Position $z = 0$ nm für den Fall ohne Ladungsbewegung und $-2,0$ mC/m² an der Position $z = 0$ nm sowie $-0,5$ mC/m² an der Position $z = 900$ nm für den Fall mit Ladungsbewegung. In beiden Fällen befinden sich Kompensationsladungen im Siliziumsubstrat bei $z = 2.100$ nm. Eine Bewegung der Ladung hin zur ersten Grenzschicht resultiert in einer reduzierten Steigung innerhalb der oberen Oxidschicht, beeinflusst aber die Steigung der anderen Schichten nicht.

Für die Simulation wurde nun ausschließlich die Position der KPFM-Messspitze betrachtet. Es wurden $0,5$ mC/m² der anfänglichen Ladungen von der Oberfläche des Materials hin zur ersten Grenzfläche zwischen Oxid und Nitrid verschoben, während die Menge der Kompensationsladungen gleichblieb. Die Werte des Potenzials sind auf das maximale Potenzial ohne Ladungsbewegung normiert. Wie in Abbildung 4.07 zu sehen, erzeugt die Bewegung der Ladungsträger eine Reduktion des maximalen Potenzials an der Oberfläche und eine veränderte Steigung in der ersten Oxidschicht. Die Steigungen im Nitrid und auch in der zweiten Oxidschicht verändern sich allerdings nicht. Somit kann über eine Veränderung der Steigung des Potenzials bzw. über eine Veränderung der Verhältnisse der Steigungen in den einzelnen Lagen Rückschlüsse über eine mögliche Bewegung von Ladungsträgern getroffen werden. Aus diesen Ergebnissen können dann auch potenzielle Speicherstellen für die Ladung identifiziert werden. Wäre die Auswirkung der thermischen Behandlung lediglich ein Ladungszерfall, wäre die Steigung des normierten Potenzials konstant und würde sich nicht ändern.

4.5 Untersuchung des Modellsystems mit Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie

Nachdem das Modellsystem anhand von theoretischen Betrachtungen und Simulationen überprüft wurde, folgen in diesem Abschnitt die Messungen mit der KPFM-Methode. Die Messungen wurden direkt nach dem Cleaven an wie bereits beschrieben präparierten Proben durchgeführt, um weitere Einflüsse auf die gespeicherte Ladung weitestgehend zu minimieren. Schematisch ist solch eine KPFM-Messungen entlang der z-Achse der Probe in Abbildung 4.08 gezeigt:

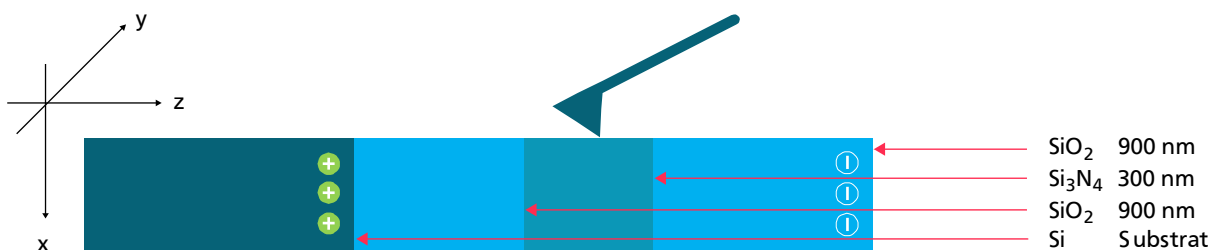


Abbildung 4.08: Darstellung des Messprinzips der KPFM-Messung in z-Richtung des ONO-Mehrlagensystems.

Alle KPFM-Messungen wurden mit einem Asylum Research MFP-3D Raster-Kraft-Mikroskop unter Verwendung der Lift-Mode Technik und hochdotierten Silizium-Spitzen PPP-NCH-R der Marke Nanosensors durchgeführt (weitere Daten finden sich in Anhang D). Der Einsatz von hochdotierten Spitzen anstatt metallisierter Spitzen liefert meist eine bessere Messauflösung, da sie einen minimalen Durchmesser von weniger als 10 nm besitzen [136]. Dies erhöht wiederum sowohl die Genauigkeiten der Topografie- als auch der KPFM-Messung. Während der Topografiebestimmung im intermittierenden Kontakt-Modus wurde der Set-Point so eingestellt, dass eine Schwingungsamplitude von ca. 80 nm erreicht wurde. Somit betrug der mittlere Abstand zwischen Spitze und Oberfläche in etwa 40 nm. Die Lift-Höhe während der KPFM-Messung wurde dauerhaft auf -10 nm eingestellt, sodass die Spitze die elektrische Messung in einem Abstand von 30 nm über der Oberfläche durchführt. Als zusätzliche DC-Spannung an der Spitze wurde 0 V gewählt und die überlagerte AC-Spannung wurde zu 3 V gewählt. Alle Messungen wurden mit einer KPFM-Frequenz auf der mechanischen Resonanzfrequenz und einer Scan-Geschwindigkeit von 1 $\mu\text{m/s}$ durchgeführt.

Bei der Probenpräparation durch Cleaven muss besondere Acht darauf gegeben werden, eine möglichst glatte Materialkante zu erzeugen. Durch ein feines Anritzen mit einem Diamantschneider kann im Silizium eine Sollbruchstelle entlang der Kristallgitterorientierung erzeugt werden. Trifft dieser Bruch auf die amorphen Schichten des Silizium-Oxids und des -Nitrids, verändert sich das glatte Bruchverhalten. Während es im Oxid zu einer relativ gleichmäßigen Steigung mit einer niedrigen Rauheit kommt, entstehen im Nitrid kleine Inseln, welche topografische Unterschiede von bis zu 30 nm aufweisen [137]. Dieses Verhalten konnte auf allen Proben reproduziert werden. Eine AFM-Messergebnis Form einer 3D-Darstellung der Probe ist in Abbildung 4.09 dargestellt:

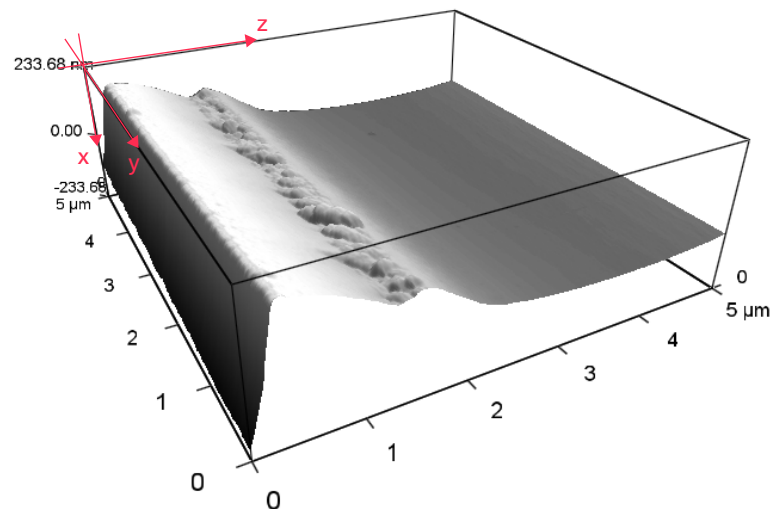


Abbildung 4.09: 3D-Darstellung der mit AFM ermittelten Topografie einer frisch gecleavten, ungeladenen Probe. Das Siliziumsubstrat ($z > 2.100 \text{ nm}$) ist beinahe komplett flach. Die ONO Mehrschicht hat eine totale Topografie von ca. 240 nm, mit vielen kleinen Inseln in der Nitrid-Schicht. ($\Delta x = 465 \text{ nm}$). Der starke Abfall bei $z = 0 \text{ nm}$ resultiert daraus, dass die Spitze an dieser Stelle über die Kante der Probe fährt.

Zunächst wurden normale AFM und KPFM-Messungen an einer frisch präparierten Probe durchgeführt, die weder aufgeladen noch thermisch behandelt wurde. Die Scan-Größe betrug dabei stets $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. So sollten mögliche störende Effekte zwischen Topografie und Potenzial festgestellt werden. Wie aus den Messergebnissen an einer Probe in Abbildung 4.10 festzustellen ist, beginnt das Siliziumsubstrat bei ca. 2.000 nm, die untere Oxidschicht reicht von 1.100 bis 2.000 nm, die Nitrid-Schicht von 800 bis 1.100 nm und die obere Oxidschicht wurde um 100 nm abgeschnitten. Das kristalline Siliziumsubstrat ist sehr flach mit einem Rauheitswert von

$R_a < 1$ nm während sowohl Oxid- als auch Nitrid-Schichten eher rau sind. In beiden Oxid-schichten ist die Rauheit unter 4 nm mit einer zusätzlichen Steigung in der Topografie, wohin-gegen im Nitrid kleine Inseln für eine Rauheit von ca. 30 nm sorgen, wie in Abbildung 4.10 (a) zu erkennen ist. Die topografischen Erhebungen sind nur im Mehrschichtsystem zu sehen, da das Material hier durch den amorphen Schichtaufbau unvorhersehbar bricht. Zusätzlich zur Topografie wurden über das Phasensignal mechanische Eigenschaften der jeweiligen Schichten detektiert. Da dieses Signal stark auf die Materialhärte, Nano-Rauigkeit oder Unterschiede bei den anziehenden Kräften reagiert [138], ist es möglich die Grenzflächen sehr genau zu bestim-men, was in Abbildung 4.10 (b) zu sehen ist. Die Auswirkungen dieser Rauheit auf die KPFM-Messung zeigen Abbildung 4.10 (c) und (d). Es konnten nur geringe Unterschiede im Potenzial von ca. 50 mV zwischen Siliziumsubstrat und den einzelnen Schichten festgestellt werden, wes-halb diese Unterschiede im Verlauf der weiteren Betrachtung außer Acht gelassen werden. Diese Unterschiede können sowohl durch das Cleaven als auch durch verschiedene Austrittsarbeiten zwischen Spitze und den jeweiligen Materialien erklärt werden.

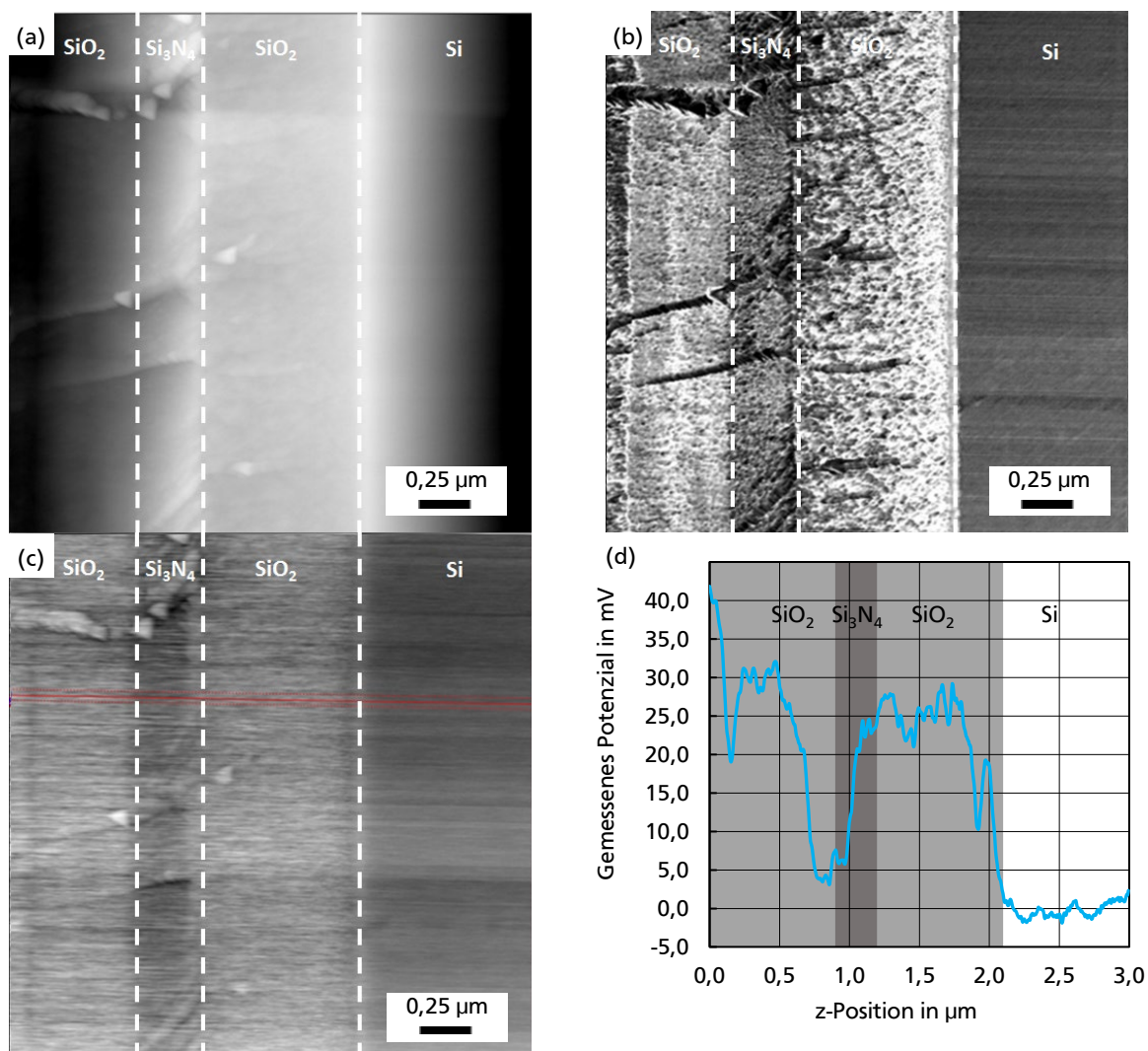


Abbildung 4.10: (a) AFM-Topografie, (b) AFM-Phase und (c) KPFM-Potenzial eines frisch freigelegten Querschnittes einer nicht aufgeladenen und thermisch nicht behandelten Probe. Im Phasen-Signal sind klar vier unterschiedliche Bereiche zu sehen, welche es erlauben die Materialien sowie die Grenzflächen zu identifizieren. Die erste Schicht ($z < 200$ nm) ergibt sich als Artefakt der Messspitze, die sich über die Probe hinweg in die Luft bewegt. In (d) wird ein Querschnitt der Potenzialmessung aus (c) gezeigt, welche auf Höhe der roten Linie durchgeführt wurde. Die relative Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Wert von maximal 50 mV zwischen den Oxid- und Nitridschichten und dem Silizium-Substrat kann durch den Brechvorgang bzw. durch unterschiedliche Austrittsarbeiten der Materialien begründet werden.

Nach den Messungen am unbehandelten System wurden KPFM-Messungen mit geladenen Proben durchgeführt, welche den Potenzialverlauf entlang der z-Achse zeigen. Diese Messungen lieferten eine Steigung des Potenzials in den einzelnen Bereichen, welche klar den Verlauf der in Abbildung 4.06 gezeigten Potenzialverläufe hatte. Wie zu erwarten, hatte das Potenzial in den beiden Oxid-Schichten die gleiche Steigung und die Steigung in der Nitrid-Schicht war geringer. In der Nähe der tatsächlichen Kante des oberen Oxides hatte das Potenzial eine höhere Steigung, was vermutlich auf einen Messfehler während des Scans über die Kante zu erklären ist. Da das AFM in einem Over-Scan Modus arbeitet, fährt es mehr als $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ab, was dazu führt, dass die Spitze zu Beginn und Ende der beiden Scanlinien über die Kante fährt. Dieses Verhalten ist auch in Abbildung 4.11 zu erkennen. Durch die gleichen Steigungen kann davon ausgegangen werden, dass bis jetzt nur Ladungen auf der Oberfläche sind und noch keine Ladungen in das Innere des Materials gewandert sind, was auch die thermischen Untersuchungen zur Ladungsstabilität zeigten.

Schließlich wurden Messungen thermisch behandelter Proben durchgeführt. In Abbildung 4.11 (a) und (b) sind Topografie- sowie KPFM-Messung einer so behandelten Probe zu sehen. Die Topografie in der Nitrid-Schicht kann klar im KPFM-Bild erkannt werden, was wohl auf topografisches Übersprechen, in Übereinstimmung mit der Literatur durch die Nano-Rauigkeit im Nitrid, erklärt werden kann [139] [140]. Die jeweiligen Querschnitte durch die Messungen sind in (c) und (d) dargestellt. Deren Analyse zeigt, dass ein Übersprechen nur in der Nitrid-Schicht stattfindet, während die beiden Oxidschichten und das Substrat kein Übersprechen zeigen.

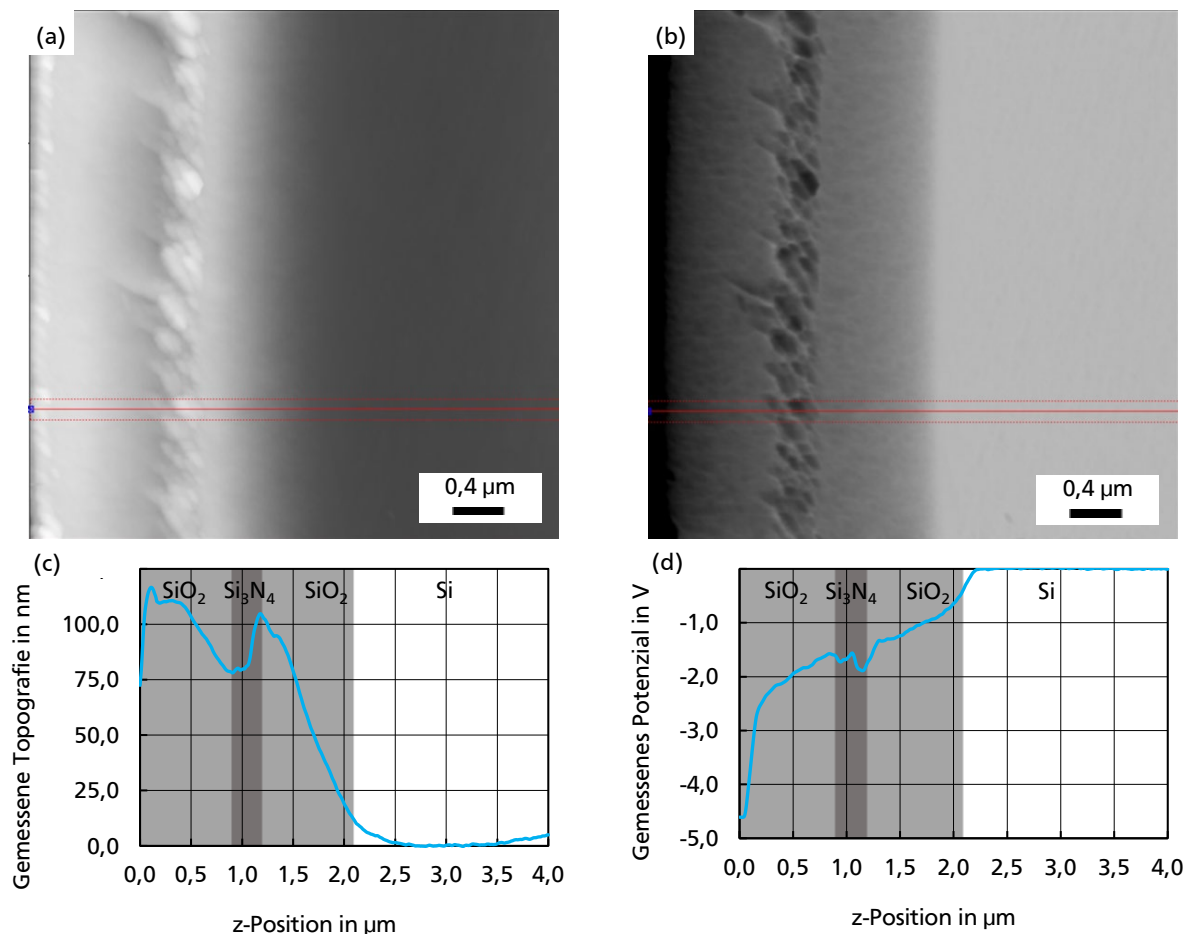


Abbildung 4.11: (a) AFM-Topografie und (b) dazugehöriges KPFM-Messsignal eines frisch freigelegten Querschnittes einer aufgeladenen und thermisch behandelten Probe. Die Rauheit in der Nitrid-Schicht zeigt sich ebenfalls in der Topografie-Messung, was ein Indiz für topografisches Übersprechen des Messsignals ist. In (c) ist der zugehörige Querschnitt der Topografie sowie in (d) das KPFM-Potenzialsignale entlang des Querschnittes zu sehen.

4.6 Diskussion der Ergebnisse

Das mit der KPFM-Methode gemessene Potenzial entlang der z-Achse hängt maßgeblich von drei Parametern ab:

- Absolute Ladungsmenge
- Relative Dielektrizitätszahl des Dielektrikums
- Position der Ladung im Dielektrikum

Da davon ausgegangen werden kann, dass die thermische Behandlung bei Temperaturen um 200 °C die Permittivität des Materials nicht verändert, kann eine Veränderung im gemessenen Potenzial nur durch ein Auslöschung der Ladung oder der Veränderung der Position der Ladung stattfinden. Ein bloßes Verschwinden der Ladung reduziert jedoch nur das maximale Potenzial, wohingegen das Verhältnis der Steigung des Potenzials in den einzelnen Lagen unbeeinflusst bleibt. Die Bewegung der Ladung in z-Richtung würde allerdings das Verhältnis der Steigungen im Material ändern. Aus den oben erzielten Messergebnissen können sechs Bereiche definiert werden, die in Abbildung 4.12 dargestellt werden und in Tabelle 4.01 zusammengefasst sind:

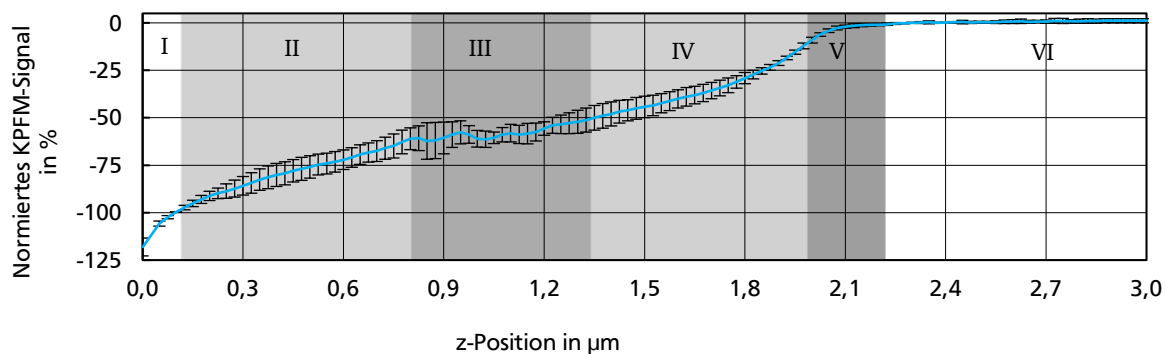


Abbildung 4.12: Arithmetisches Mittel der KPFM-Messungen an fünf gleich behandelten Proben (200 °C, 200 min) direkt nach dem Freilegen des Querschnittes. Große Abweichungen zwischen den einzelnen Messwerten treten hauptsächlich im Bereich III auf und sind maßgeblich auf topografisches Übersprechen zurückzuführen. Deshalb wird dieser Bereich in der Auswertung gesondert betrachtet. Die Unterteilung der Bereiche erfolgt gemäß Tabelle 4.01.

Tabelle 4.01: Einteilung der Bereiche in Bezug auf die jeweiligen z-Koordinaten und das Material.

Bereich	z-Koordinate in nm	Material	Name
I	0 – 100	Luft / SiO ₂	Randbereich
II	100 – 800	SiO ₂	Obere Oxid-Schicht
III	800 – 1.300	Si ₃ N ₄	Nitrid-schicht inklusive Übergänge
IV	1.300 – 2.000	SiO ₂	Untere Oxid-Schicht
V	2.000 – 2.200	SiO ₂ / Si	Isolator / Halbleiter Übergang
VI	2.200 – 3.000	Si	Silizium-Substrat

Um die Methode für das ONO Mehrschichtsystem zu überprüfen, wurden mehrere gleich behandelte Proben vermessen. In Abbildung 4.12 ist das arithmetische Mittel der Querschnitte an fünf KPFM-Messungen gezeigt, wobei jeder Querschnitt wiederum das Mittel von 10 benachbarten Scan-Linien darstellt. Dies minimiert die Auswirkungen einzelner topografischer Erhebungen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Werte vor dem Mitteln jeweils auf den Wert bei $z = 100$ nm normiert, was den Beginn von Bereich II darstellt. Während in Bereich II und Bereich IV die Steigung als dimensionslose Größe direkt bestimmt werden kann, ist dies in Bereich III nicht möglich. Deshalb wird dieser Bereich, da er möglicherweise von topografischem Übersprechen belastet ist, in der weiteren Diskussion anders behandelt als die obere und untere Oxid-Schicht.

Im Folgenden werden die einzelnen Bereiche analysiert und Steigungen berechnet, sodass eine Aussage über eine mögliche Ladungsverschiebung getroffen werden kann. Die jeweiligen Geraden zur Auswertung sind in Abbildung 4.12 nicht eingezeichnet:

- Bereich I: Dieser Bereich befindet sich direkt hinter der Bruchkante und zeigt einen steileren Verlauf als die anderen Bereiche auf. Allerdings ist dies nicht auf eine spezielle Ladungsverteilung, sondern auf Messfehler zurückzuführen, die durch eine zu langsame Regelung des Lift-Modes entstehen. Solche prinzipbedingten Messfehler treten auch in anderen Querschnitts-Untersuchungen auf [141] und werden für die weitere Betrachtung nicht berücksichtigt.
- Bereich II: Hier wird der Potenzialverlauf innerhalb der oberen Oxidschicht beschrieben. Um diesen Bereich auszuwerten, wurde eine Ausgleichsgerade mit linearer Regression in diesen Bereich gelegt. Abgesehen von kleinen Abweichungen, hervorgerufen durch die begrenzte Auflösung der KPFM-Methode, lieferte diese Regressionsgerade eine Steigung in diesem Bereich von 0,424.
- Bereich III: Innerhalb dieses Bereichs kommen klar sichtbare Änderungen des Potenzials vor, welche als Artefakt der Nano-Rauheit identifiziert werden können [142]. Der generelle Verlauf des Potenzials in diesem Bereich, der durch die Steigung wiedergegeben wird, ist jedoch von diesen Artefakten nicht betroffen. Deshalb wurde eine Gerade durch den Bereich gelegt, welche eine Steigung von 0,239 besitzt. Zusätzlich kann die zu erwartende Steigung in diesem Bereich auch über die relative Permittivität der einzelnen Bereiche berechnet werden. Mit den vom Hersteller angegebenen Werten für die Permittivität würde sich ein Verhältnis der Steigungen zwischen Oxid und Nitrid von 51 % ergeben, was im Nitrid zu einer Steigung von 0,220 führen sollte. Ein Vergleich zwischen den theoretischen und den berechneten Werten ergibt einen Unterschied von ca. 8,5 %. Dies kann durch Ladungsträger begründet werden, die tiefer ins Material laufen und somit die Steigung im oberen Oxid verringern, wie bereits in der Simulation in Abbildung 4.07 gezeigt wurde. Allerdings kann, bedingt durch den PECVD-Prozess, die Permittivität des Materials durch verschiedene Prozessparameter variieren [143], weshalb eine isolierte Betrachtung der Steigungen im oberen Oxid und im Nitrid eine Ladungsbewegung nicht vollständig erklären kann.
- Bereich IV: Hier kann die Steigung ähnlich wie in Bereich II über eine lineare Regression zu einem Wert von 0,462 bestimmt werden. Da beide Oxid Schichten in derselben Anlage mit denselben Parametern für den PECVD Prozess abgeschieden wurden, sind unterschiedliche Permittivitäten in den beiden Bereichen auszuschließen. Wird dies berücksichtigt, so kann festgestellt werden, dass die beiden Steigungen sich um 8,9 % unterscheiden. Somit kann gefolgert werden, dass die Steigungen in Bereichen III und IV ca. 9 % flacher sind als erwartet. Dies ist ein starker Indikator für eine Bewegung der Ladung von der oberen Oxid-Schicht hin zur ersten Oxid/Nitrid-Grenzfläche, was sehr

gut mit den Simulationsergebnissen aus Abbildung 4.07 übereinstimmt, welche das gleiche Verhalten einer reduzierten Steigung im oberen Oxid aufzeigen.

- Bereich V: Dieser Bereich, welcher den Übergang zwischen Oxid und Siliziumsubstrat beschreibt, sollte laut Simulation steiler verlaufen und nicht so rund wie gemessen. Grund für dieses Verhalten ist, dass in der Simulation das Substrat als idealer Leiter angenommen wurde, real aber nur ein hochdotierter Halbleiter ist. Deshalb gibt es nicht genügend freie Ladungsträger, um das komplette elektrische Feld direkt am metallurgischen Übergang der beiden Schichten zu kompensieren, sodass das Feld auch noch eine gewisse Reichweite im Substrat besitzt. Dies resultiert in einem typischen Isolator/Halbleiter Übergang an dieser Stelle.
- Bereich VI: Im Siliziumsubstrat hat das Potenzial einen konstanten Wert von 0 V, da es über eine Rückseitenmetallisierung auf ein Massepotenzial gelegt wurde.

In Tabelle 4.02 werden die aus den Messwerten errechneten Steigungen zusammengefasst. Zusätzlich wird das Bestimmtheitsmaß für die lineare Regression mit angegeben. Diese zeigen, dass die Annahmen für Bereich II und IV, eine lineare Regression anzunehmen, gerechtfertigt waren. Da die Bestimmung der Steigung für Bereich III nicht wie in den anderen Bereichen ausgeführt wurde gibt es hier kein Bestimmtheitsmaß.

Tabelle 4.02: Übersicht der relevanten Messdaten in den Bereichen II, III und IV sowie das Bestimmtheitsmaß der jeweiligen Näherungen.

Bereich	Steigung gemessen	Steigung erwartet	Relative Abweichung	Bestimmtheitsmaß R^2
II	0,424	0,424	-	0,998
III	0,239	0,220	8,54 %	-
IV	0,462	0,424	8,95 %	0,982

4.7 Fazit

In diesem Kapitel wurde eine Methode zur Messung des Potenzials entlang der z-Achse eines PECVD-ONO Mehrschichtelektreten, welches mit Corona Aufladung hergestellt wurde, entwickelt. Diese Methode eignet sich besonders für mehrlagige anorganische Elektrete welche Schichtdicken besitzen, die mit konventionellen Charakterisierungs-Methoden nicht erfassbar sind. Als Messprinzip wird die KPFM-Methode verwendet und aus den Messwerten wird das Verhältnis der Steigungen des elektrischen Potenzials in den jeweiligen Materialschichten anhand theoretischer Betrachtung ausgewertet. Mit Hilfe dieser Methode konnte nachgewiesen werden, dass Ladung von der Oberseite des Materials sich bei thermischer Anregung ins Materialinnere bewegt und dort an einer Grenzschicht gespeichert wurde. Eine Simulation zeigte, dass die Position der Messspitze der KPFM-Methode, 30 nm über der Probenoberfläche, ein ausreichend genaues Bild über den Potenzialverlauf im Inneren der Probe gibt. So konnte eine Betrachtung der Vorgänge anhand der tatsächlichen Oberfläche dargestellt werden.

5 Nano-strukturierte Elektretmaterialien

Die Geschichte der Nanotechnologie ist eng mit der Entwicklung hochauflösender Mikroskope verbunden. Materie bis auf ihre kleinste Ebene, also einzelne Atome, zu visualisieren war der erste Schritt auf dem Weg zur gezielten Manipulation von Atomen. Der Vordenker der Nanotechnologie, Richard Feynman, sinnierte bereits 1959 in seiner viel zitierten Rede „There is plenty of room at the bottom“ darüber, welche Möglichkeiten die Manipulation einzelner Atome mit sich bringen könnte [144]. Dieser Gedanke war seinerzeit revolutionär, da solch hochauflösende Mikroskope erst 25 Jahre später erfunden wurden. Als das erste Mikroskop mit atomarer Auflösung, das Raster-Tunnel-Mikroskop, von Binnig und Rohrer bei IBM erfunden wurde, kam die Forschung dem Ziel der Atommanipulation einen bedeutenden Schritt näher [78]. Es dauerte jedoch weitere sieben Jahre, bis mit einem STM einzelne Xenon-Atome auf einer Nickel-Oberfläche gegriffen und neu angeordnet werden konnten [145]. Nachdem es experimentell gelang einzelne Atome gezielt zu bewegen und damit Strukturen aufzubauen, fokussierte sich die weitere Forschung auf zwei Richtungen:

- Anpassen der existierenden Methoden für komplexe, dreidimensionale Nanostrukturen, die auch für eine großflächige Herstellung nutzbar sind.
- Erforschung weiterer Methoden, die in der Lage sind Nanostrukturen mit geringerer Präzision schnell und kostengünstig herzustellen.

Als Nachteil des ersten Ansatzes ist der hohe Aufwand sowie die niedrige Geschwindigkeit zu nennen, sodass es nicht gelang aus diesem Konzept eine industrielle Fertigung von nano-strukturierten Bauelementen abzuleiten. Mit einer Methode, die der zweiten Kategorie zugehörig ist, befasst sich dieses Kapitel. Nachdem in Abschnitt 5.1 die grundlegende Methode der Nanoxerografie behandelt wird, folgt in Abschnitt 5.2 die experimentelle Durchführung der elektrostatischen Strukturierung. Die gezielte Ablagerung von Gold-Nanopartikeln auf elektrostatischen Nanostrukturen wird in Abschnitt 5.3 durchgeführt. Abschließend werden in Abschnitt 5.4 zwei Ideen, die aus der Ablagerung von Nanopartikeln auf polymeren Dünnschichten entstehen, besprochen und experimentell verifiziert. Diese Methoden dienen sowohl zur Mikrostrukturierung als auch zur einfachen Herstellung von Nanostrukturen.

5.1 Nanoxerografie

Schon zu Beginn der Erfindung der KPFM-Methode durch Nonnenmacher et al. im Jahr 1991 [103] wurde das große Forschungs-Potenzial elektrostatischer Nanostrukturen erkannt. Mit einem Messgerät, dem AFM, konnten elektrostatische Nanostrukturen sowohl durch die KPFM-Methode visualisiert werden als auch lokal und hoch aufgelöst in ein Material injiziert werden. Dafür musste lediglich eine ausreichend hohe Spannung zwischen einer leitfähigen AFM-Spitze und einem isolierenden Substratmaterial mit Rückseiten-Kontaktierung angelegt werden. Erste Arbeiten auf dem Gebiet der elektrostatischen Nanostrukturierung wurden bereits 1988 von Stern et al. durchgeführt, jedoch nicht mit der KPFM-Methode, sondern über direkte Messung der elektrostatischen Kraft [146]. Zur Ladungsträgerinjektion im Nano-Maßstab mit Hilfe einer AFM-Spitze, auch Atomic-Force-Charge-Writing (AFM-CW) genannt, wurden in den kommenden Jahrzehnten zahlreiche Studien angefertigt, die sowohl unterschiedliche Materialien wie Siliziumoxid [147], Siliziumnitrid [148] oder Polymere [149] untersuchten, die Ladungsträgerinjektion theoretisch behandelten [150] oder aber anwendungsspezifisch Parameter für eben diese, wie die Höhe der angelegten Spannung, betrachteten [151]. Abbildung 5.01 zeigt eine elektrostatische Nanostruktur, die mit einer AFM-Spitze auf einer PMMA-Dünnschicht herge-

stellt und anschließend mit der KPFM-Methode vermessen wurde. Während die Topografieaufnahme in Abbildung 5.01 (a) keine Struktur zeigt, sind die gespeicherten Ladungen deutlich in der KPFM-Messung in Abbildung 5.01 (b) zu erkennen:

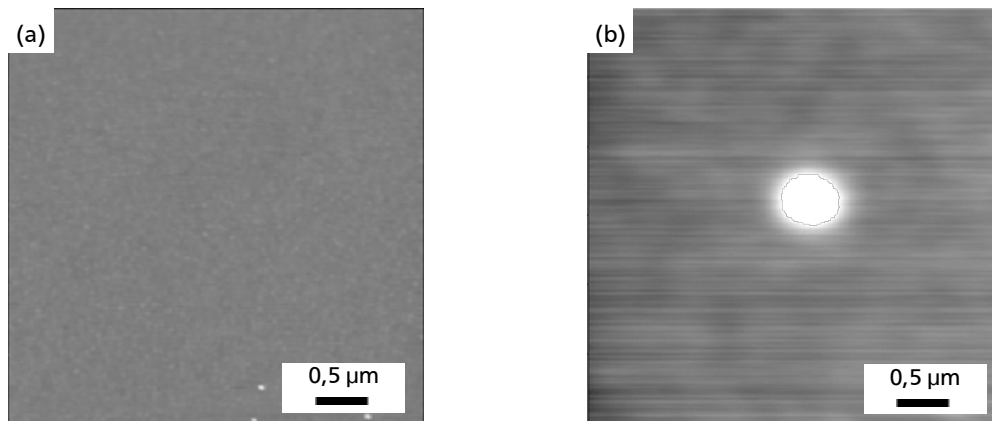


Abbildung 5.01: (a) AFM-Topografieaufnahme einer PMMA-Dünnschicht in der sich mittels AFM-CW injizierte Ladungen befinden und (b) KPFM-Aufnahme derselben Stelle. Während die Topografiemessungen eine homogene Schicht zeigt, sind die injizierten Ladungen in der KPFM-Aufnahme in Form einer hellen Struktur im Material visualisiert.

Mit dieser Methode können Ladungen präzise mit einer Genauigkeit von weniger als 100 nm gespeichert werden. Allerdings ist die erzielte Strukturierungs- und Visualisierungs-Geschwindigkeit relativ niedrig und die untersuchbaren Flächen sind geräteabhängig auf wenige $100 \mu\text{m}^2$ begrenzt. Um diesen Prozess zu optimieren und somit die Messbereichs- und Geschwindigkeits-Beschränkungen durch die AFM-Methode zu umgehen, wurde ein ähnlicher Ansatz mit elektrisch leitfähigen mikro- und nano-strukturierten Stempeln [152] erarbeitet. Mit dem sogenannten elektrischen Mikrokontaktstempeln (engl. *electrical micro-contact-printing*, e- μ CP) ist es möglich, große Flächen von einigen Quadratzentimetern simultan elektrostatisch zu strukturieren. Parallel zur Entwicklung dieser Methode zu Sub-100-Nanometer-Strukturen [43] sowie der Fähigkeit großflächige Mikrostrukturen reproduzierbar herzustellen [153], haben verschiedene Arbeitsgruppen Anwendung für diese Methode gesucht. Einige dieser Anwendungen sind die hochdichte Ladungs-Speicherung zur Nutzung als Informationsspeicher [154] oder die Modifikation von Transistor-Charakteristiken durch zusätzliche Ladung auf dem Gate-Oxid [43]. Vielfältige Anwendungen dieser Ladungsstrukturen fanden sich in der gezielten Abscheidung geladener Nano- und Mikro-Partikel auf den elektrostatischen Strukturen. Erstmals wurde dieser Ansatz 1998 von Wright und Chetwynd vorgeschlagen [155]. Bei der Abscheidung von Nanopartikeln auf Ladungsstrukturen können drei Kategorien unterschieden werden:

- Abscheidung aus einer Suspension (Partikel in Flüssigkeit gelöst)
- Abscheidung aus einem Aerosol (Partikel in Gas verteilt)
- Abscheidung aus einem Pulver (Partikel an Luft)

Als vielversprechendste Kategorie stellte sich die Abscheidung aus Suspension heraus, da die Aerosol-Herstellung und dessen Handhabung aufwändig ist und die pulverförmigen Partikel ihre Ladung nicht für lange Zeit halten können [156]. Diese Abscheidung geladener Partikel auf elektrostatische Nanostrukturen, wird in der Literatur meist als Nanoxerografie bezeichnet [157]. Bei der Nanoxerografie mit einem AFM werden zunächst mit einer leitfähigen Spitze Ladungsträger in ein Substrat injiziert und im Anschluss die strukturierte Probe in eine Lösung mit elektrisch geladenen Nanopartikeln gebracht. Diese setzen sich, angezogen durch das elektrostatische Feld, selektiv auf den Strukturen ab und verhindern einen weiteren Zerfall der Ladung in der Flüssigkeit. Gleichzeitig kommt es zur Physisorption der Partikel auf der Oberfläche.

Ein abschließender Reinigungsschritt entfernt Nanopartikel, die ungewollt auf nicht geladenen Bereichen abgelagert wurden. Abbildung 5.02 zeigt den schematischen Ablauf dieser Methode:

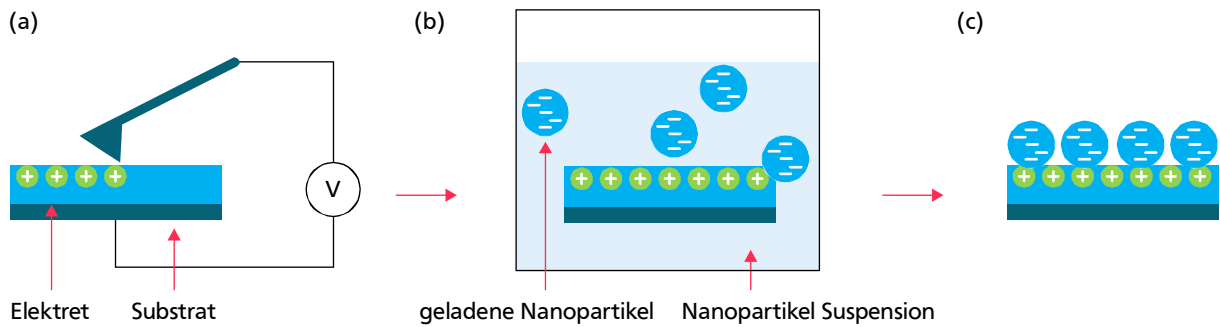


Abbildung 5.02: Schematische Darstellung des Nanoxerografie-Prozesses nach [158]. Nach dem lokalen Einbringen von Ladungen in eine Elektretschicht in (a), werden in (b) geladene Nanopartikel aus einer Flüssigkeit auf die vorher erzeugten Ladungsstrukturen abgeschieden. Im Anschluss an eine gründliche Reinigung sind in (c) die Nanopartikel selektiv auf dem Substrat abgeschieden.

Zur elektrostatischen Nanostrukturierung mit dem AFM oder im $e\text{-}\mu\text{CP}$ -Verfahren werden meist organische Dünnschicht-Elektrete aus Fluorcarbon [159] oder PMMA [160] verwendet. In ersten Arbeiten wurden von Naujoks und Stemmer Enzyme aus einer Wasser-Öl-Emulsion auf eine PMMA-Schicht aufgebracht, womit Strukturbreiten der Enzyme von ca. 800 nm erzielt werden konnten [161]. In weiteren Untersuchungen wurden auch Partikel aus solch einer Wasser-in-Öl-Emulsion abgeschieden, was die auch die gezielte Ablagerung einzelner Partikel ermöglichte [158]. Vorteil dieser Methode war, dass die Verwendung eines inerten Öls des Typs FC-77 sowohl die Ladungsstabilität der Nanostrukturen als auch der Partikel erhöhte. Allerdings war die Verteilung der Partikel in der öligen Lösung nicht optimal und die gleichmäßige Benetzung der Oberflächen gestaltete sich kompliziert, weshalb weitere Arbeiten zu in Isopropanol oder Ethanol gelösten Nanopartikeln durchgeführt wurden [162]. Diese Lösungsmittel stellten einen guten Kompromiss zwischen Ladungsstabilität und Nanopartikeltransport zur Oberfläche dar [163]. Ressler et al. verwendeten 10 nm große Silber Nanopartikel, welche sie in diesem Prozess mit Strukturbreiten bis zu 350 nm abscheiden konnten [164].

Im Folgenden werden nun zunächst die in dieser Arbeit verwendeten Parameter zur elektrostatischen Nano-Strukturierung sowie die zur Abscheidung von Nanopartikeln verwendeten Materialien näher beschrieben. Dabei gilt, dass die hier verwendeten Parametersätze nicht direkt auf andere Versuchsaufbauten übertragen werden können. Durch Unterschiede bei der verwendeten Spitze, deren exakte Form nicht für jeden Versuch bestimmt werden kann, Unterschiede in der relativen Luftfeuchtigkeit oder der Herstellung der Dünnschichten kann es teilweise zu gravierenden Abweichungen in den benötigten Parametern kommen. Weiterhin besitzen Abweichungen in der Schichtdicke einen hohen Einfluss auf die injizierte Ladungsmenge. Kleine Änderungen der Regelparameter können während der Strukturierung zu anderen Potenzialwerten führen. All diese Größen haben Einfluss auf die erzeugten elektrostatischen Strukturen, die gemessenen Potenziale sowie die damit erzeugten Nanostrukturen.

5.2 Elektrostatische Nano-Strukturierung von Dünnschichten

Die elektrostatische Nano-Strukturierung wurde mit einem Asylum Research MFP-3D Rasterkraftmikroskop durchgeführt. Als Cantilever wurde dabei, wie in Kapitel 4, stets der Typ PPP-NCH-R der Firma Nanosensors verwendet. Während der Strukturierung wurde die Spitze im intermittierenden Kontakt-Modus mit aktiviertem z-Regelkreis verfahren, was eine mögliche Beschädigung der Spitze verhindern und somit eine höhere Reproduzierbarkeit ermöglichen soll. Die Scan-Geschwindigkeit während der Strukturierung war bei allen Strukturierungen,

wenn nicht anders angegeben, konstant bei 1 $\mu\text{m/s}$. Eine gepulste Rechteckspannung mit einer Pulsdauer von 1 ms und einer Wiederholfrequenz von 100 Hz wurde mit unterschiedlichen Amplituden zur Strukturierung über einen externen Aufbau an die Spitze angelegt. Um größere Bereiche zu strukturieren wurden mehrere Linien nebeneinander abgefahren.

Im Anschluss an die elektrische Strukturierung wurden alle Proben zunächst im KPFM-Modus mit dem gleichen AFM vermessen, um die erfolgreiche elektrostatische Strukturierung zu überprüfen. Auch hier wurden die oben genannten PPP-NCH-R Spitzen verwendet. Wie schon in Abschnitt 4.5 beschrieben, wurden die Parameter der KPFM-Messung dabei so gewählt, dass die Spitze im Lift-Mode einen Abstand von ca. 40 nm hatte, die Tip-Voltage 0 V und Drive-Voltage für die Spitze 3 V betrug. Dies resultierte in einer hohen Genauigkeit bei der Wiedergabe der Potenziale bei gleichzeitiger Minimierung des topografischen Übersprechens.

Als Dünnschicht für die Aufladung wurde in dieser Arbeit stets PMMA verwendet (weitere Daten finden sich in Anhang D). Dieses Material, welches sehr gute Elektroteigenschaften aufweist [160], kann in einem Rotationsbeschichtungs-Verfahren in Schichtdicken zwischen 10 und 200 nm homogen auf beliebige ebene Substrate aufgetragen werden. In dieser Arbeit wurden als leitfähiges Rücksubstrat hochdotierte Silizium Wafer verwendet. So konnten Schichten mit Rauigkeiten von $R_a < 0,5 \text{ nm}$ hergestellt werden.

Zur Abschätzung der mit diesen Parametern erzielten Oberflächenpotenziale, wurden zunächst Linien mit unterschiedliche Strukturierungsspannung zwischen -70 V und $+70 \text{ V}$ auf einer 100 nm dicken PMMA Schicht hergestellt. Diese wurden im Anschluss mit der KPFM-Methode vermessen, die resultierenden Oberflächenpotenziale sind in Abbildung 5.03 dargestellt:

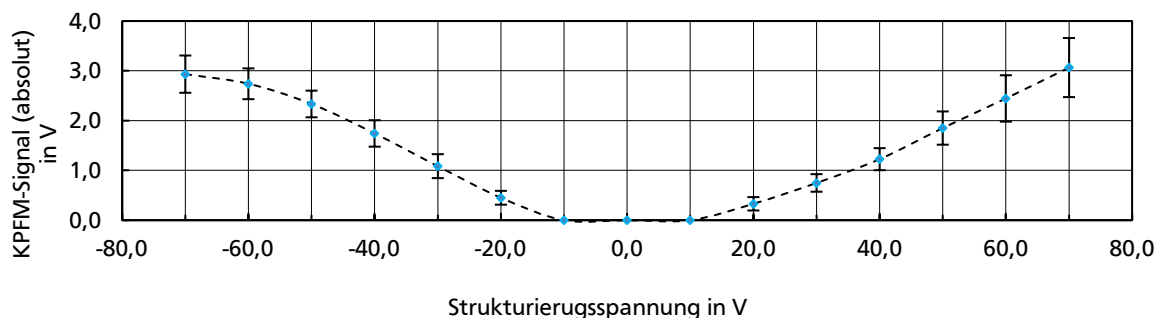


Abbildung 5.03: Resultierende Oberflächenpotenziale für unterschiedliche Strukturierungsspannungen zwischen -70 V und $+70 \text{ V}$ auf einer ca. 100 nm dicken PMMA-Schicht ($n = 9$).

5.3 Elektrostatische Deposition von Gold-Nanopartikeln

Für die elektrostatisch initiierte Deposition von Nanopartikel wurden Gold-Nanopartikel der Firma Particular, mit einem Durchmesser von 2-10 nm verwendet, welche in einer stabilen Suspension in Isopropanol vorliegen. Üblicherweise werden solche Gold-Nanopartikel im Turkevich- [165] oder im Brust-Verfahren [166] durch eine Reduktion aus eine Chlor-Gold-Säure ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$) hergestellt. Um zu verhindern, dass die Nanopartikel aggregieren werden sie meist mit einem Stabilisator versehen. Martin et al. [167] hat einen Prozess vorgeschlagen, der Gold-Nanopartikel ohne zusätzliche Modifikation herstellt, allerdings nur in Wasser als Lösungsmittel. Um die in der Suspension befindlichen Nanopartikel aufzuladen, werden üblicherweise funktionale Gruppen, wie z.B. Carboxylgruppen ($\text{C}(\text{O})\text{OH}$), auf die Partikel aufgebracht. Diese Partikel besitzen dann zwar eine Ladung, sind allerdings nicht mehr rein. Ein alternativer Prozess zur Herstellung geladener, reiner Nanopartikeln stellt die Laserablation dar [168]. Solche Partikel können ohne weitere stabilisierende Mittel in einer großen Anzahl an Lösungsmitteln hergestellt werden. Die Ladung auf diesen Gruppen rührt nicht von funktionellen Gruppen her,

sondern entsteht durch die Oxidation der äußeren 3,3-6,6 % der Oberflächenatome. Diese oxidierten Atome besitzen eine negative Ladung, die in verschiedenen Lösungsmitteln bis zu sechs Monate stabil bleibt. Über den pH-Wert der Lösung kann die Anzahl der oxidierten Atome eingestellt werden, sodass abhängig vom Lösungsmittel ein fester Wert an Ladung deponiert werden kann [169] [170]. Da Nanoxerografie am besten in Lösungsmitteln funktioniert, die eine hohe relative Dielektrizitätszahl besitzen, so wie Ethanol oder Isopropanol [163], stellen diese Partikel die beste und reinste Möglichkeit für die Deposition der Nanopartikel dar. Die Ablagerung der Partikel wurde, im Anschluss an die elektrostatische Strukturierung, in einem zweistufigen Prozess gemäß Palleau et al. [163] durchgeführt:

- Mit einer Mikropipette werden ca. 100 μl der in Isopropanol gelösten Nanopartikel auf die elektrostatisch strukturierte Stelle aufgebracht und dort für 30 s belassen. In dieser Zeit können sich die Nanopartikel durch elektrostatische Anziehung und Gravitation näher zu den Ladungsstrukturen bewegen.
- Anschließend wird die Probe für weitere 30 s in einen mit Ethanol gefüllten Behälter eingebracht. Nach Eintauchen sind die Nanopartikel praktisch in Ethanol gelöst, was die Kraft des elektrostatischen Feldes, bedingt durch die niedrigere Dielektrizitätszahl, erhöht. Somit werden weitere Partikel auf den Strukturen abgeschieden.

Während des zweiten Schrittes ist es wichtig, die Struktur gleichmäßig einzutauchen, sodass das Ethanol die vorher aufgebrachten Partikel nicht herunterspült. Nach der Abscheidung wird die Probe mit Ethanol sanft gespült und mit Stickstoff getrocknet. Dieser Prozess erzielt eine sehr hohe Selektivität, was bedeutet, dass kaum Nanopartikel auf unstrukturierten Bereichen zu finden sind. Proben mit weniger als 0,1 Partikel/ μm^2 auf den nicht geladenen Bereichen konnten so hergestellt werden. Ein Beispiel für das Ergebnis solch einer Nanopartikelabscheidung ist in Abbildung 5.04 gezeigt:

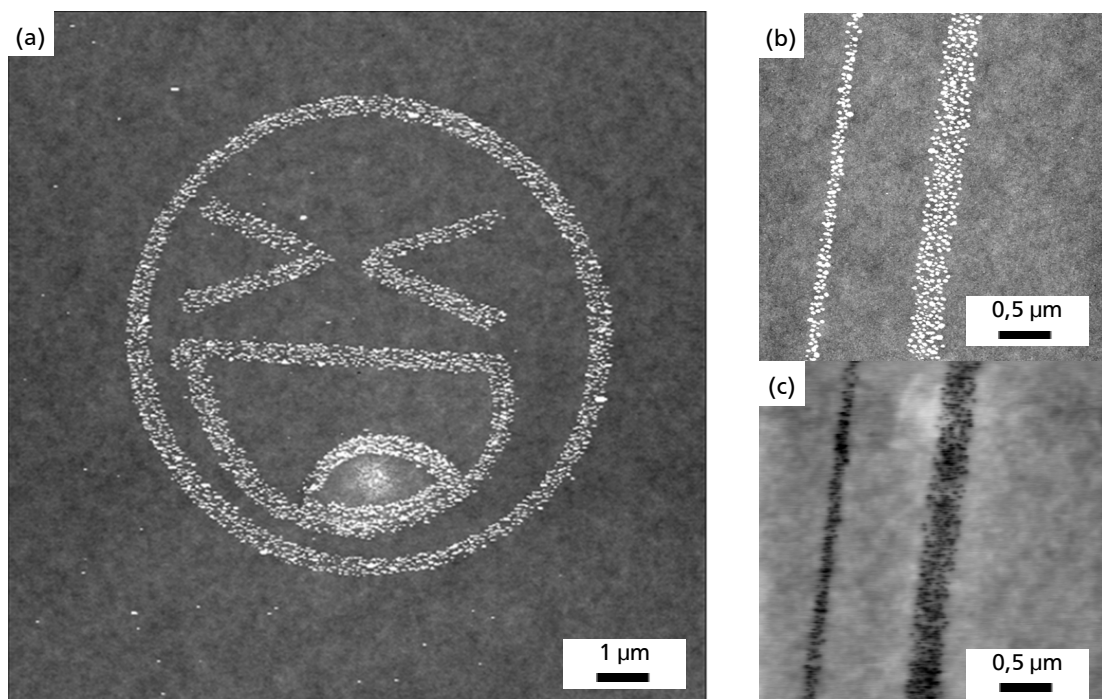


Abbildung 5.04: (a) AFM-Topografie-Messung einer Freiform aus abgeschiedenen Gold-Nanopartikeln auf einer elektrostatisch strukturierten PMMA-Probe. (b) AFM-Topografie-Messung von Linien aus abgeschiedenen Gold-Nanopartikeln auf einer elektrostatisch strukturierten PMMA-Probe mit (c) KPFM-Messung dieser Partikel, welche das negative Oberflächenpotenzial der Partikel zeigt.

5.4 Anwendungen nano-strukturierter Elektretmaterialien

Durch den Einsatz des Nanoxerografie-Verfahrens können Nanopartikel-Strukturen gezielt bis hinab in den Sub-Mikrometerbereich hergestellt werden. Die so behandelten Oberflächen der Elektretmaterialien eröffnen unterschiedliche Anwendungsfelder. Zwei neue Ansätze, die mögliche Anwendungen der lokal abgeschiedenen Nanopartikel zeigen, werden nun vorgestellt:

- Top-Down-Strukturierung von PMMA-Dünnschichten durch lokale Dekomposition
- Bottom-Up-Herstellung leitfähiger Nanostrukturen durch Aufschmelzen

5.4.1 Top-Down-Ansatz zur Strukturierung von PMMA-Dünnschichten

PMMA wird in der Mikrotechnologie als Elektronenstrahl-Resist und für die Nano-Imprint-Lithografie verwendet und ist somit ein sehr weit verbreitetes Material. Sofern PMMA nicht mit lithografischen Methoden strukturiert wird, gibt es eine Reihe an Methoden die eine alternative Strukturierung thematisieren: Widerstandserwärmung über einem stromdurchflossenen Leiter [171], Verdampfen des PMMA durch den Wärmeeintrag in ein Nanopartikel-PMMA-Gemisch über einen Laser-Strahl [172] oder die lokale Modifikation des PMMA durch einen geringen Stromfluss über eine AFM-Spitze, welche die Löslichkeit in einem Entwickler erhöht [173]. Hier wird eine neue Methode vorgestellt, mit der PMMA-Dünnschichten unter Anwendung des Nanoxerografieverfahrens im Mikrometerbereich strukturiert werden können.

Dekomposition von Polymeren

Die thermische Stabilität von Polymeren hängt sowohl vom Molekulargewicht des Monomers als auch von der Herstellungsmethode des Polymers ab. Aus der Literatur ist bekannt, dass PMMA mit steigender Temperatur zunächst degradiert und sich schließlich bei noch höheren Temperaturen zersetzt. In einer inerten Atmosphäre kann der thermische Zersetzungsvorgang in zwei bzw. drei charakteristischen Stufen eingegliedert werden, die bei 165 °C starten und bei ca. 360 °C enden [174]. In jeder dieser Stufen erhöht sich der Gewichtsverlust signifikant, da jede Stufe einen Energie-Schwellwert für chemische Reaktionen darstellt. Für eine exakte Analyse dieser Reaktion, sei auf die Literatur verwiesen [175]. Durch Vermischen mit metallischen Nanopartikel kann das Zersetzungsverhalten von Polymeren maßgeblich verändert werden. So konnten durch die Zugabe von Nanopartikel materialabhängig sowohl erhöhte als auch verminderte Zersetzungstemperaturen beobachtet werden [176]. Bikiaris bemerkte in einem Review Artikel zur thermischen Zersetzung von Polymeren, dass Nanopartikel in niedriger Konzentration im Material eingebettet, ohne Kontakt zur Oberfläche, zu einer erhöhten Temperaturbeständigkeit führen. Allerdings konnten Nanopartikel, welche lokal in hohen Konzentrationen an der Oberfläche anwesend sind, die Zersetzungstemperatur lokal herabsetzen [177].

Experimentelle Durchführung

Für diesen Prozess wurden zunächst mit den in Abschnitt 5.2 vorgestellten Methoden eine PMMA-Dünnschicht elektrostatisch strukturiert. Dazu wurde eine ca. 100 nm Dicke Schicht PMMA in einem Rotationsbeschichtungsverfahren aufgebracht und anschließend bei 190 °C für 60 min in einem Konvektionsofen ausgeheizt. Danach wurden positive Oberflächenpotenziale zwischen +1 V und +3 V in Linien mit einer Halbwertsbreite von ca. 800 nm und etwa 5x5 µm² großen Vierecken erzeugt und mittels KPFM vermessen. Auf diesen Strukturen wurden nach

dem in Abschnitt 5.3 vorgestellten Protokoll Gold-Nanopartikel mit Strukturbreiten von ca. 1.000 nm auf den Linien abgeschieden, wohingegen die strukturierten Bereiche immer noch eine Fläche von ca. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ besaßen. Nachdem die Probe mit Ethanol und Stickstoff gereinigt wurde, begann das Aufheizen der Proben, was zur gezielten Dekomposition des in Kontakt mit den Nanopartikeln stehenden Polymermaterials führte. Dazu wurden die Proben auf einer Heizplatte zunächst mit einer Rampe von ca. $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ pro Sekunde bis auf $275 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und dort für 15 min belassen. Nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur und anschließender Reinigung mit Ethanol, was alle noch verbleibenden Nanopartikel aus den Gräben entfernte, wurde die Probe mit dem AFM vermessen.

Im Folgenden werden die einzelnen Zwischenschritte einer solchen Strukturierung gezeigt. Abbildung 5.05 (a) zeigt eine KPFM-Messung mehrerer elektrostatischer Nanostrukturen, die in Form von Linien und Vierecken vorliegen. Auf diesen Strukturen wurden im Nanoxerografie-Verfahren Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2-10 nm abgeschieden, was die AFM-Messung in Abbildung 5.05 (b) zeigt. Ein Querschnitt durch die Ladungsstrukturen und durch die Nanopartikel-Strukturen, dargestellt in 5.06 (c) und (d), zeigt die Breite der elektrostatischen Strukturen sowie die Höhe Nanopartikel-Strukturen von ca. 10 nm.

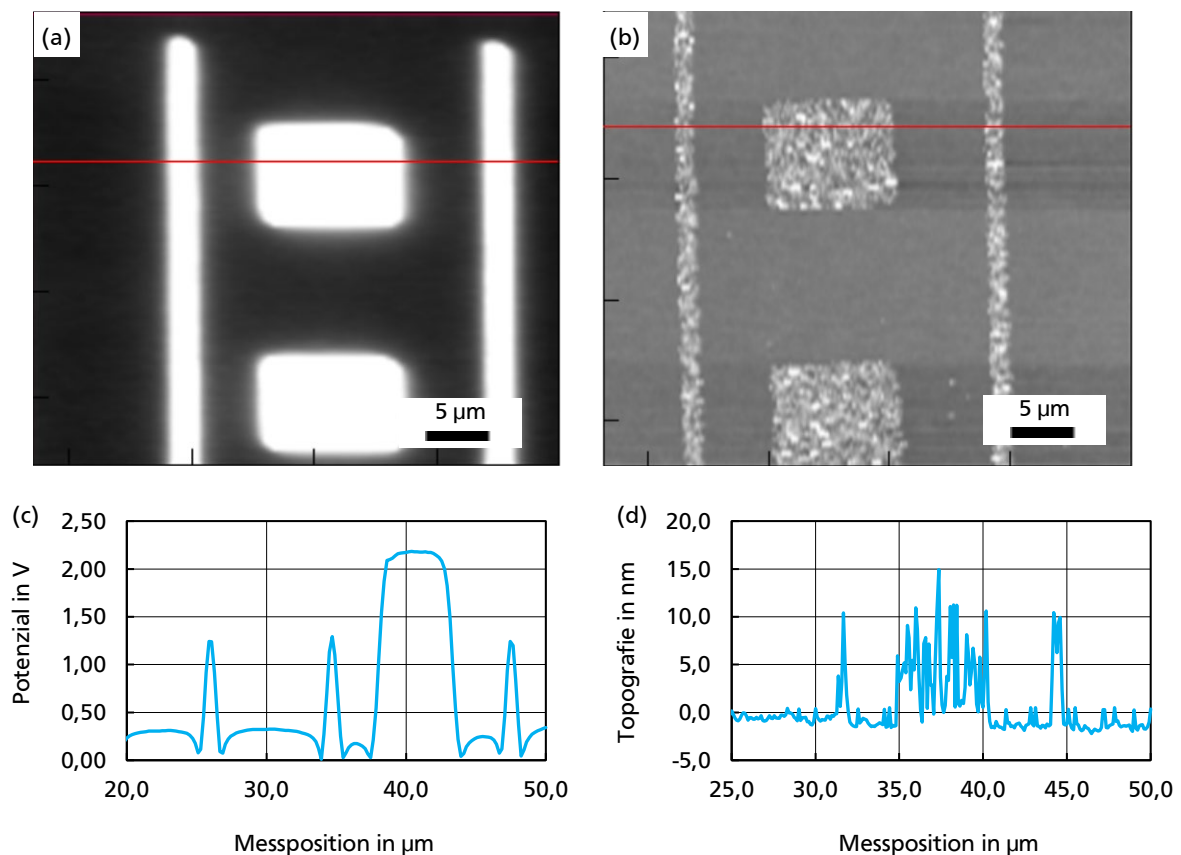


Abbildung 5.05: (a) KPFM-Messung von Ladungsstrukturen auf einer PMMA-Dünnschicht mit (b) AFM-Topografiemessung von Gold-Nanopartikeln die mittels Nanoxerografie abgeschieden wurden. (c) zeigt die KPFM-Messung über den Querschnitt. Einzelne Linien besitzen Halbwertsbreiten von ca. 900 nm und Oberflächenpotenziale von ca. +1,5 V, die quadratischen Ladungsstrukturen ca. +2,5 V. In (d) wird ein Querschnitt durch die Topografiemessung gezeigt. Die Linien besitzen eine Breite von ca. $1 \mu\text{m}$ und die Quadrate eine Fläche von etwa $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

In Abbildung 5.06 (a) wird eine AFM-Topografie-Messung der resultierenden Struktur gezeigt, ein Querschnitt durch die Strukturen ist in Abbildung 5.06 (b) zu sehen. Aus der Querschnittsmessung kann eine mittlere Tiefe von ca. 10 nm bestimmt werden.

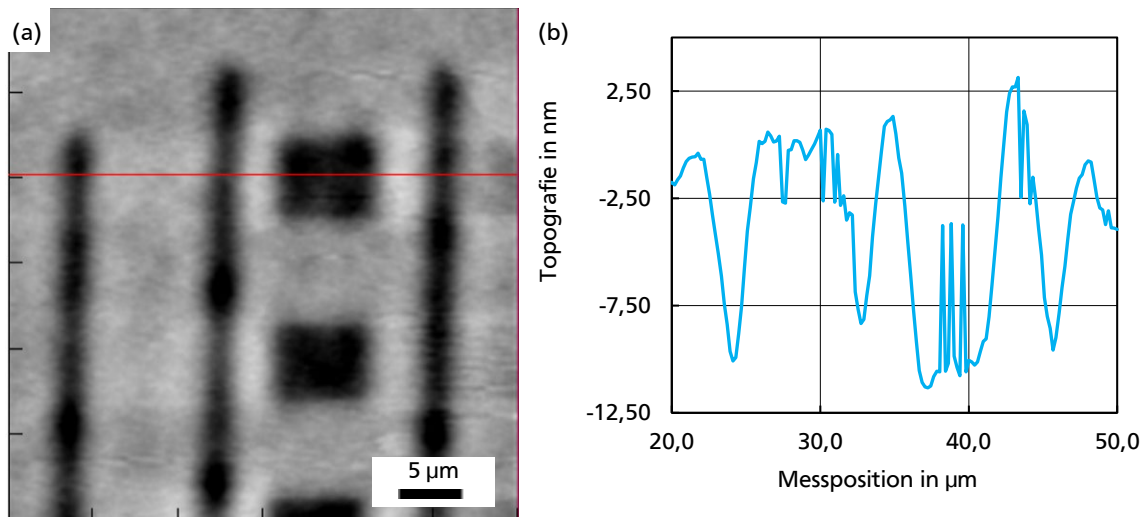


Abbildung 5.06: (a) AFM-Topografiemessung einer finalen Struktur nach 15 min bei 275 °C. Während der Temperaturbehandlung zersetzt sich das PMMA an den Stellen mit Nanopartikeln schneller, sodass diese weiter in das Material vordringen und der Vorgang in z-Richtung fortgesetzt wird. (b) zeigt einen Querschnitt durch (a), wobei die mittlere Grabentiefe ca. 10 nm beträgt.

Bewertung der Ergebnisse

Als Vorteil dieser Methode ist zu nennen, dass schnell und ohne Notwendigkeit teurer Maschinen eine Strukturierung im Sub-Mikrometer Bereich erfolgen kann. Bei der Verwendung von dünneren Lackschichten können steilere Gräben erzeugt werden, was die Implementierung in weitere Prozesse erleichtert. So ergeben sich mehrere mögliche Anwendungsfelder:

- Maskenlose Strukturierung von PMMA-Dünnschichten als Ätzmaskierung oder als Maskierung für eine Metallisierung
- Modifikation bestehender Elektrodenarrays: Die Oberflächen von Elektroden können mit einer PMMA-Dünnschicht überzogen werden. Wird nun eine Spannung an die Elektroden angelegt, können auf den Elektroden gezielt Nanopartikel abgeschieden werden. Nachdem die Elektroden im obigen Verfahren von der PMMA-Dünnschicht befreit werden, können nun weitere Modifikationen an den Elektroden durchgeführt werden ohne passende Fotolithografie-Masken für diesen Prozess herstellen zu müssen.

5.4.2 Bottom-Up-Ansatz zur Herstellung metallischer Nanostrukturen

Im Gegensatz zur Top-Down-Strukturierung im vorherigen Abschnitt wird nun ein Ansatz zur Bottom-Up Herstellung von metallischen Nanostrukturen vorgestellt. Hier wird ohne die Verwendung einer Maske auf Grundlage selektiv abgeschiedener Nanopartikel eine komplexere Nanostruktur erzeugt. Möglich wird dieses Vorgehen durch die sich stark verändernden Eigenschaften von Materialien beim Übergang von Festkörpermateriale zu nano-skalierten Partikeln.

Schmelzverhalten von Nanopartikeln

Bei der Skalierung von Partikeldurchmessern ändert sich das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen dieser Partikel. So bewirkt die Reduktion des Partikeldurchmessers von 10 μm auf 10 nm, also drei Größenordnungen, eine Vergrößerung des *SVR* um vier Größenordnungen.

Diese rapide Änderung des *SVR* bei der Skalierung führt dazu, dass der Schmelzpunkt eines Materials sinkt, sofern dieses Material in Form von Nanopartikeln vorliegt. In der Literatur ist dieses Verhalten auch als Schmelzpunkt-Depression (engl. *melting-point depression*) bekannt. So konnte für Gold-Nanopartikel gezeigt werden, dass der Schmelzpunkt, der für das Bulk-Material 1.064 °C beträgt, auf 300-400 °C herabgesenkt werden kann, wenn die Größe der Partikel entsprechend reduziert wird [178]. Die Schmelzpunkt-Depression von Gold-Nanopartikeln unterschiedlicher Größen ist in Abbildung 5.07 gezeigt:

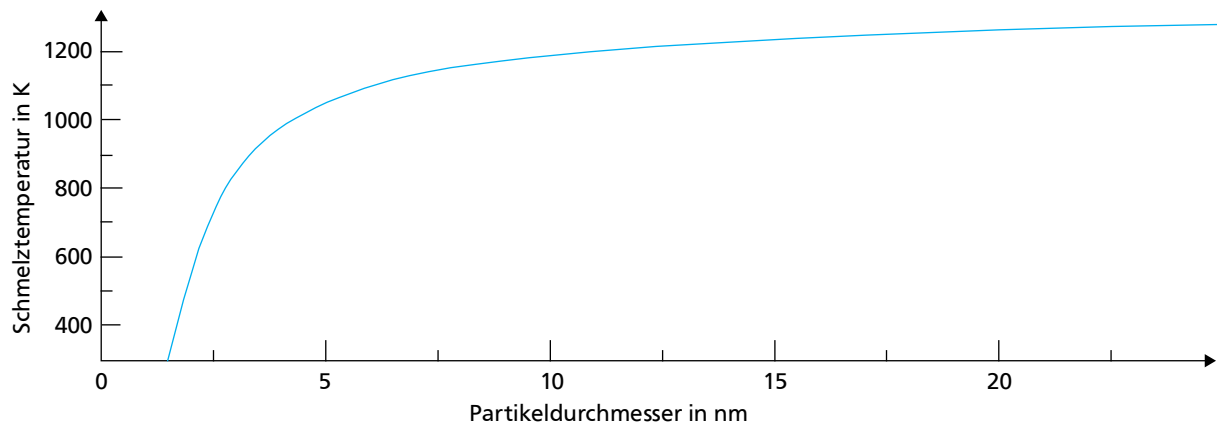


Abbildung 5.07: Experimentelle Messungen der Schmelzpunkt-Depression von Gold-Nanopartikeln für einen Bereich von 1,5-25 nm nach [179]. Deutlich ist zu erkennen, dass der Schmelzpunkt für Partikel bis zu einem Durchmesser von 10 nm nahe dem Schmelzpunkt des Feststoffes ist, unterhalb eines Durchmessers von 5 nm jedoch rapide abnimmt.

Experimentelle Durchführung

Die Dichte der Nanopartikel, welche über die Nanoxerografie abgeschieden werden, ist typischerweise nicht ausreichend, um die Perkolationschwelle für elektrische Leitung des Materials zu erreichen [180]. Allerdings kann die Schmelztemperatur des Goldes durch ausreichend kleine Partikeldurchmesser, soweit herabgesetzt werden, dass die Nanopartikel innerhalb kurzer Zeit schmelzen ohne dass sich die darunter liegende PMMA-Dünnschicht zersetzt. Ein kritischer Parameter bei diesem Vorgehen ist die Wahl der richtigen Temperatur. Sind die Parameter während des Schmelzvorgangs falsch gewählt, sorgt die Oberflächenspannung des flüssigen Materials dafür, dass sich keine leitfähigen Strukturen, sondern kleinere Inseln aus Gold bilden. Dieser Vorgang wird auch als „dewetting“ bezeichnet. Um dieses Problem zu umgehen, wurden von Zhang et al. deshalb Nanopartikel in Gruben angeordnet und dort aufgeschmolzen [181]. Ähnlich zu diesem Vorgehen werden auch im hier vorgestellten Prozess, durch die in Abschnitt 5.4.2 vorgestellte beschleunigte Dekomposition, bereits kleine Gräben gebildet, was die Bildung einer durchgehenden Schicht begünstigt. Das Aufschmelzen der Nanopartikel kann jedoch nur einmal bei so niedrigen Temperaturen erfolgen, da die neu generierten Strukturen ein verändertes *SVR* besitzen und somit erst wieder bei höheren Temperaturen aufschmelzen.

Für dieses Experiment wurden zunächst mit dem in Abschnitt 5.3 beschriebenen Verfahren Gold Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2-10 nm abgeschieden. Dabei wurden Linien-Strukturen mit einer Breite von ca. 200 nm bis hin zu über 1.000 nm mit einer Länge von mehreren 10 µm erzeugt. Um auch längere Strukturen herstellen zu können, wurden in einem weiteren Verfahren Nanopartikelstrukturen mit einer Länge von mehreren Zentimetern und einer Breite von mehreren Mikrometer abgeschieden [182]. Anschließend wurden diese Strukturen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 150 und 500 °C für jeweils fünf Minuten auf einer Heizplatte aufgeheizt. Nach dem Temperatur-Schritt wurden die Proben erneut vermessen. Eine AFM-Topografie-Messung solch behandelter Proben zeigt Abbildung 5.08:

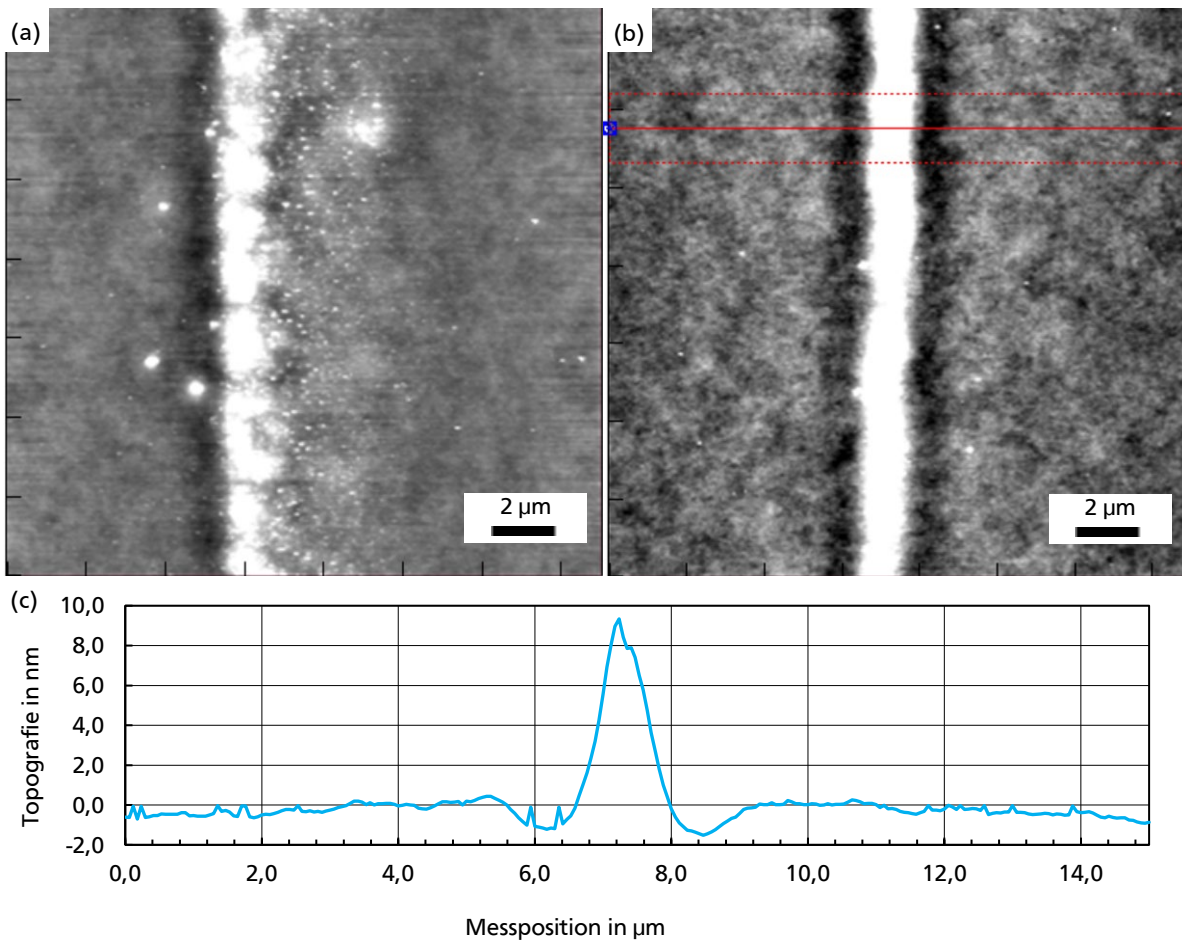


Abbildung 5.08: Messung an abgeschiedenen Gold-Nanopartikeln nach dem Aufschmelzen. In (a) ist eine AFM-Topografie-Messung einer bei 450 °C aufgeschmolzenen Struktur zu sehen, die durch Inselbildung Lücken aufweist. In (b) ist eine bei 350 °C aufgeschmolzene, durchgängige Struktur zu sehen, deren Querschnitt in (c) gezeigt wird. Die mittlere Höhe der Struktur beträgt ca. 10 nm.

Bewertung der Ergebnisse

Bei der Wahl der richtigen Prozessparameter ist es möglich, durchgängige metallische Linien herzustellen, die eine elektrisch leitfähige Struktur darstellen. Erste Ergebnisse zeigen bereits das Potenzial dieser Methode. Es ist auch denkbar, das komplette PMMA durch einen weiteren Hitze-Schritt zu entfernen und die Nanopartikel auf das darunter liegende Substrat abzuscheiden. Hierfür werden allerdings sehr dünne PMMA-Schichten benötigt, um die Strukturgenauigkeit beim Entfernen des PMMAs zu gewährleisten. Weiterhin kann bei der Verwendung von anderen Nanopartikeln aus Materialien, die einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, die Temperaturbelastung geringer ausfallen.

5.4.3 Fazit

Aus den abgeschiedenen Gold-Nanopartikel-Strukturen ergeben sich unterschiedliche Ansätze zum Rapid-Prototyping. So können diese Verfahren im klassischen Laborbetrieb ohne aufwändige Prozessierung im Reinraum angewandt werden. Zusätzlich können durch den Einsatz des elektrischen Mikrokontaktstempels im e-μCP-Verfahren auch großflächige Nanostrukturierungen durchgeführt werden. Weitere Herausforderungen bestehen darin die hergestellten Strukturen elektrisch zu charakterisieren.

6 Mikro-strukturierte Elektretmaterialien

Im Zuge der rapiden Entwicklung der Fertigungstechnologie weisen ein stetig wachsender Anteil aller elektrischen Sensoren und Aktoren Strukturgrößen im Mikrometerbereich auf. Dies stellt sich in der Anwendung oft als doppelter Vorteil heraus, da durch die Miniaturisierung neben dem Volumen auch weitere Eigenschaften, wie z.B. Leistungsaufnahme, Abwärme und Gewicht reduziert werden können. Ohne diese Entwicklung hätten viele neuartige Anwendungsfelder in der tragbaren Sensorik, wie die optische Herzfrequenzmessung am Handgelenk, nicht den Einzug in die Konsumgüter- und Medizintechnikbranche gefunden [183] [184]. So bietet auch die Miniaturisierung von Elektretmaterialien anwendungsspezifische Vorteile, die einen verbreiteten Einsatz dieser Materialien ermöglichen. In diesem Kapitel wird die Miniaturisierung von sogenannten Piezoelektreten sowie deren Strukturierung bis in den Mikrometerbereich hinein theoretisch behandelt und anschließend experimentell untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist es, diese Materialien als Energiewandler in Mikro-Energy-Harvestern und als Sensorelement einzusetzen.

Zunächst werden in Abschnitt 6.1 einige Methoden des Mikro-Energy-Harvesting knapp angesprochen und hinsichtlich ihres Miniaturisierungspotenzials betrachtet. Danach wird in Abschnitt 6.2 die Piezoelektrizität generell erklärt und im Speziellen auf Piezoelektrete eingegangen. Anschließend folgt in Abschnitt 6.3 eine einführende Übersicht zum bisherigen Stand der Forschung an geschäumten und strukturierten Piezoelektreten sowie eine Übersicht zu den wichtigsten Kenngrößen dieser Materialien. In Abschnitt 6.4 wird anhand der elektrostatischen Grundgleichungen und zweierlei Modellsystemen erläutert, welche Auswirkungen die Miniaturisierung der Piezoelektrete auf ihre Leistungsfähigkeit hat. Dabei wird gezielt auf die Mikrostrukturierung eingegangen und ein Vergleich zwischen einem bipolaren und einem unipolaren Aufbau erstellt. Die technologische Realisierung der Modellsysteme wird in Abschnitt 6.5 vorgestellt. Dort werden ebenfalls weitere Ansätze behandelt, welche die Miniaturisierung für den industriellen Einsatz optimieren können. Abschließend werden in Abschnitt 6.6 die so hergestellten Materialien charakterisiert und so deren Leistungscharakteristik gezeigt.

6.1 Methoden des Mikro-Energy-Harvesting

Seit der Jahrtausendwende ist der Begriff des „Energie ernten“ (engl. *energy-harvesting*, EH) eines der wichtigsten Schlagworte der grünen Revolution. Während groß angelegte Konzepte zur Erzeugung elektrischer Energie, wie Fotovoltaik, Solarthermie, Biogas oder Wasserkraft sehr bekannt sind, ist das „Mikro-Energie ernten“ (engl. *micro-energy-harvesting*, MEH) noch eher unbekannt. Ziel des MEH ist es, stetig kleine Mengen elektrischer Energie zu sammeln um damit gezielt eine Sensor- oder Aktoraufgabe zu bewältigen deren Ergebnis an einen dauerhaft mit Strom versorgten Empfänger übertragen wird [185]. Mit dem Hintergrund der enormen Wachstumsraten im „Internet der Dinge“ (engl. *internet of things*, IOT), welches vernetzte Sensoren und Aktoren auf den unterschiedlichsten Anwendungsgebieten vorsieht, bietet sich die Technologie des MEH als zukunftsweisendes Konzept an. Für das Jahr 2020 werden pro Mensch mehr als drei Endgeräte prognostiziert, was in etwa 26 Milliarden IOT-Geräten entspricht [186]. Eine konventionelle Stromversorgung mit Batterien für so viele Geräte ist wirtschaftlich und ökologisch undenkbar. Somit müssen Technologien für das MEH nicht nur eine ausreichende Energieausbeute liefern, sondern vor allem einfach, kostengünstig, leicht integrierbar und in hohen Stückzahlen zu fertigen sein [187]. Ein Komplettsystem, welches einen MEH, das Energiemanagement inklusive Speicherung, die Sensorik bzw. Aktorik und ein Funkmodul enthält, wird als energieautonomes System bezeichnet [188]. Ein schematischer Ansatz, wie solch ein energieautonomes System aufgebaut sein kann, ist in Abbildung 6.01 gezeigt:

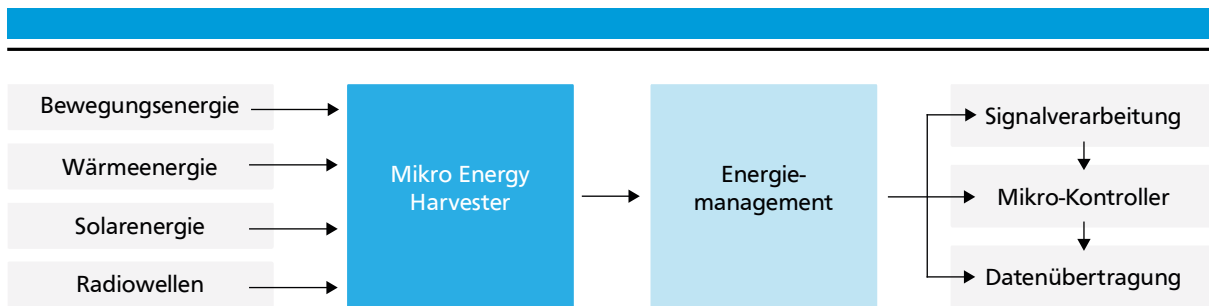


Abbildung 6.01: Schema eines energieautonomen Systems. Ein MEH transformiert aus Umwelt-Energiequellen kleine Mengen elektrischer Energie. Im Energiemanagementsystem wird diese Energie gespeichert und später für Sensor-, Aktor- oder Übertragungsaufgaben verwendet.

Zur Durchführung einfacher Sensorik, Aktorik und der Funkübertragung von Daten werden typischerweise Leistungen im Bereich einiger $10 \mu\text{W}$ bis hin zu wenigen mW benötigt [189]. Mit fortschreitender technologischer Entwicklung ist davon auszugehen, dass der Leistungsbedarf für einfache Aufgaben sinkt. Wird die flächenbezogene Leistungsausbeute betrachtet, könnte der Energiebedarf durch bestehende Technologien wie Fotovoltaik oder thermische MEH bereits gedeckt werden [190] [191]. Allerdings ist der Volumenverbrauch dieser Technologien hoch, was die volumenbezogene Leistungsdichte und die Chancen auf Integration deutlich herabsetzt. Wird diese Kenngröße betrachtet, bieten sich mechanische Energiequellen, wie Vibrationen, hervorragend für das MEH an. Eine Übersicht der volumenbezogenen Leistungsdichte unterschiedlicher Energiequellen ist in Tabelle 6.01 dargestellt:

Tabelle 6.01: Typische volumenbezogene Leistungsbereiche unterschiedlicher Energiequellen für MEH [189].

Energiequelle	Leistungsbereich in $\mu\text{W}/\text{cm}^3$	Energiequelle	Leistungsbereich in $\mu\text{W}/\text{cm}^3$
Licht (draußen)	bis zu 15.000	Vibrationen	bis zu 375
Licht (drinnen)	bis zu 10	Wind (5 m/s)	bis zu 380
Temperaturdifferenz (5 °C)	bis zu 40	Leistung eines Menschen	bis zu 330

Mechanische Energiequellen

Mechanische Energiequellen können in Form potenzieller oder kinetischer Energie vorliegen, wobei diese Arbeit nur die Wandlung wiederkehrender kinetischer Bewegungsenergie thematisiert. Wird die Auswirkung einer Masse auf ein schwingfähiges System betrachtet, so kann diese niederfrequent mit großen Amplituden als Schwingung oder mittel- und hochfrequent mit kleinen Amplituden als Vibration bezeichnet werden. So ist beispielsweise die Bewegung des Arms beim menschlichen Gang eine Schwingung von einigen Hertz, wohingegen Maschinen im Betrieb oft Vibrationen von einigen 100 bis hin zu einigen 1.000 Hz aufweisen. Eine Unterteilung dieser beiden Bereiche ist schematisch in Abbildung 6.02 dargestellt:

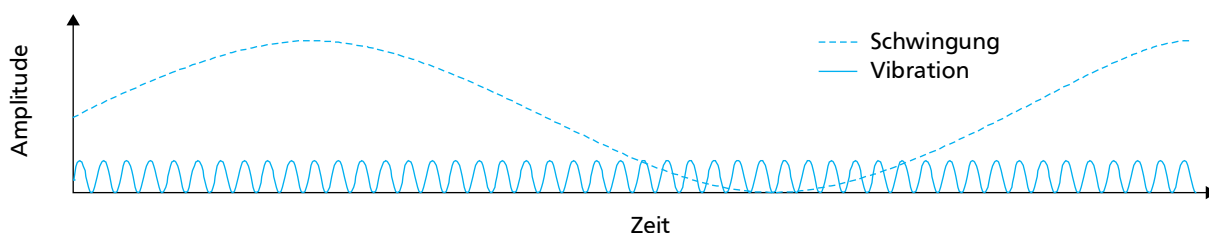


Abbildung 6.02: Einteilung mechanischer Energie anhand von Amplitude und Frequenz der Auslenkung.

Schwingungen und Vibrationen können über vier physikalische Prinzipien in elektrische Energie umgewandelt werden [192]:

- **Magnetostriktive Energieumwandlung:** Dieses Verfahren wird eingesetzt, um hochfrequente Schwingungen mit einem Biegebalkensystem umzuwandeln. Auf dem Biegebalken befindet sich ein ferromagnetisches Material, welches durch die Verbiegung des Balkens eine Längenänderung erfährt. Durch diese ändert sich die Ausrichtung der Weißschen Bezirke im Material, sodass in einer zusätzlichen Aufnahmespule ein Stromfluss induziert wird. Da dieses Verfahren sehr aufwändig in der Realisierung ist und die erreichten Leistungsausbeuten gering sind, hat es lediglich eine untergeordnete Bedeutung [193].
- **Elektromagnetische Energieumwandlung:** Ähnlich dem magnetostriktiven Verfahren, wird in einer Aufnahmespule ein Stromfluss induziert. Allerdings resultiert dieser aus der Bewegung eines Permanentmagneten innerhalb der Spule. Auch wenn dieses Verfahren in großem Maßstab bei Generatoren sehr gut funktioniert, ist die Miniaturisierung aufgrund der Abnahme der Leistung (siehe Abschnitt 1.2) und der Komplexität des Aufbaus nicht sinnvoll [193].
- **Elektrostatische bzw. kapazitive Energieumwandlung:** Bei diesem Verfahren wird die Kapazitätsänderung zwischen zwei sich bewegenden Kondensatorplatten genutzt. Verkleinert sich der Abstand zwischen zwei geladenen Kondensatorplatten, erhöht sich die Kapazität des Systems, sodass sich entweder die Spannung im Kondensator oder aber die Ladung auf den Platten verändert. Diese periodische Änderung kann durch Schaltungstechnik, welche die Platten im richtigen Zeitpunkt wieder lädt oder entlädt, genutzt werden [194]. Wird eine Platte des Kondensators mit einer Elektretscheicht versehen, besteht keine Notwendigkeit für eine Vorspannung mehr, was die Elektronik vereinfacht und die Leistungsausbeute des Systems erhöht [195]. Dieses Verfahren ist gut für die Miniaturisierung geeignet und erzielt hohe Leistungsausbeuten [195].
- **Piezoelektrische Energieumwandlung:** Hier wird der direkte piezoelektrische Effekt genutzt, um aus einer mechanischen Deformation einen Potenzialunterschied und so einen Stromfluss zu erzeugen. Klassische piezoelektrische Keramiken finden hauptsächlich in Biegebalken oder Membranen Einsatz [196]. Dieses Verfahren lässt sich gut Miniaturisieren, ist jedoch schwer zu integrieren da der Platzbedarf hoch ist und die Materialien meist spröde sind.

Wie sich zeigt, eignen sich elektrostatische sowie piezoelektrische Systeme am besten zum Einsatz als MEH für mechanische Energie. Durch sogenannte polymere Piezoelektrete lassen sich die Probleme klassischer piezoelektrischer Materialien größtenteils umgehen, da sie mit geringem Platzbedarf integriert werden können und ebenfalls nicht spröde sind. Ursprung und die Funktionsweise dieser Materialien werden im nachfolgenden Abschnitt besprochen.

6.2 Piezoelektrete

Mit Beginn des 21. Jahrhunderts fanden Elektretmaterialien ein weiteres Anwendungsfeld. Durch gezielte Behandlung organischer Elektretmaterialien, konnten Stoffe hergestellt werden, die den piezoelektrischen Effekt imitieren, ohne eine kristalline Struktur aufzuweisen. In Anlehnung an den piezoelektrischen Effekt wurden diese Materialien „Piezoelektrete“ oder auch „Ferroelektrete“ genannt [197] [198]. Ohne weitere Kenntnisse über das Material, sozusagen als „Black-Box“ betrachtet, besitzen solche polymeren Piezoelektrete ein piezoelektrisches Verhalten. Gleichzeitig kann aber durch ein äußeres Feld die Polarisationsrichtung umgekehrt werden, wie bei ferroelektrische Materialien. Diese Sichtweise zur Erklärung der Namensgebung

wird in Abbildung 6.03 verdeutlicht. Auch wenn in der Literatur beide Bezeichnungen gängig sind, wird in dieser Arbeit fortan nur die Bezeichnung Piezoelektret verwendet.

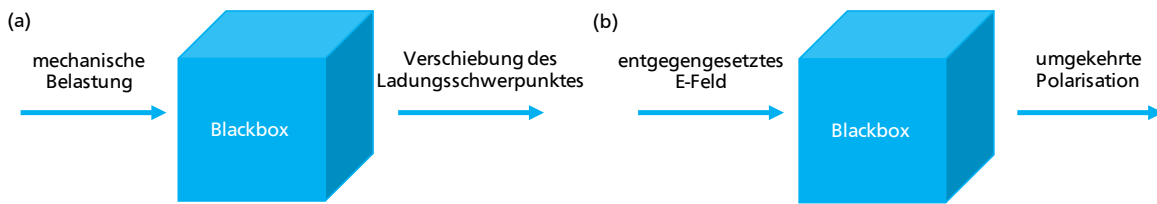


Abbildung 6.03: Erläuterung der Namensgebung von Piezoelekturen anhand einer „Blackbox“. (a) Piezoelektrisches Verhalten: eine mechanische Deformation des Piezoelekturen erzeugt eine Verschiebung des Ladungsschwerpunktes. (b) Ferroelektrisches Verhalten: wird das Material einem bei der Herstellung entgegengesetzten, ausreichend starken elektrischen Feld ausgesetzt, kann die vorherige Polarisation umgekehrt werden.

6.2.1 Piezoelektrizität

Piezoelektrizität, abgeleitet aus dem griechischen Wort „piezos“ (dt. *drücken*), beschreibt die Eigenschaft eines Materials, bei einer elastischen Verformung einen Potenzialunterschied im Material zu erzeugen. Ursprünglich wurde dieser Effekt 1880 von den Brüdern Pierre und Jacques Curie erforscht [199]. Aktuell werden piezoelektrische Materialien hauptsächlich für Schwingquarze, Lautsprecher, Feuerzeuge und die Erzeugung von Ultraschall verwendet. Generell stellt dieser Effekt ein elektromechanisches Phänomen dar, welches mechanische in elektrische Energie umwandeln kann und als direkter piezoelektrischer Effekt bezeichnet wird. Das umgekehrte Prinzip, also die Umwandlung von elektrischer in mechanische Energie wird hingegen als inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet [200]. Abbildung 6.04 zeigt schematisch den direkten und inversen piezoelektrischen Effekt in Siliziumdioxid:

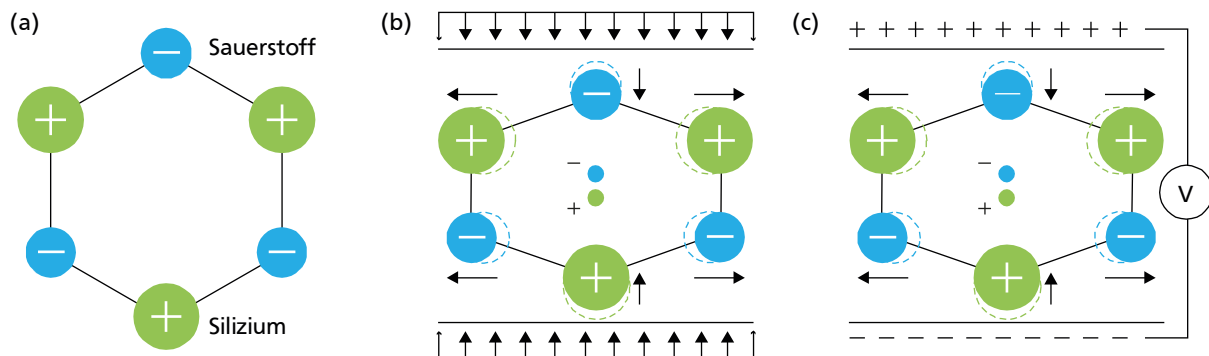


Abbildung 6.04: (a) Kristalliner Aufbau von Siliziumdioxid mit (b) Auswirkung einer mechanischen Deformation und dem sich ergebende Potenzialunterschied. (c) zeigt die Auswirkung des inversen piezoelektrischen Effektes, bei dem eine angelegte Spannung eine Längenänderung erzeugt [201].

Grundvoraussetzung der Piezoelektrizität ist, dass ein Material in einem elektrischen Feld eine Polarisation aufweist. Dies wird nur von Dielektrika erfüllt, die weder elektrische noch Ionenleitfähigkeit besitzen. Aufgrund der fehlenden Punktsymmetrie weisen 20 der insgesamt 32 kristallografischen Punktgruppen, auch Kristallklassen genannt, einen piezoelektrischen Effekt auf. Fehlende Punktsymmetrie bedeutet in diesem Zusammenhang, dass es nicht möglich ist, den Kristall durch Spiegelung an einem Punkt in sich selbst zu überführen. Von den 20 piezoelektrischen Kristallklassen weisen 10 keine polare Achse auf, die anderen 10 hingegen schon, was ihnen zusätzlich pyroelektrische Eigenschaften gibt. Dies bedeutet, dass ein Potenzialunterschied ohne mechanischen Druck allein durch eine Temperaturänderung auftreten kann. Ist es möglich diese polare Achse durch ein externes Feld umzudrehen, so gelten diese Materialien

auch als ferroelektrisch. Die piezo- und pyroelektrischen Materialien verhalten sich im elektrischen Feld linear, sodass ihre Polarisation bis zur Sättigung relativ gleichmäßig mit der Feldstärke zunimmt und gegen Null geht, sobald das äußere Feld verschwindet. Bei ferroelektrischen Materialien ist dieser Zusammenhang nicht linear, was dazu führt, dass sie bei Wegnahme des Feldes eine remanente Polarisation besitzen können [202]. Abbildung 6.05 zeigt die Einordnung der eben genannten Eigenschaften in die Gesamtheit der Dielektrika. Da Piezoelektrizität nur als Eigenschaft kristalliner Materialien auftritt, ergibt sich in der Anwendung oft der Nachteil, dass die Materialien typischerweise spröde und relativ teuer herzustellen sowie schwer zu integrieren sind.

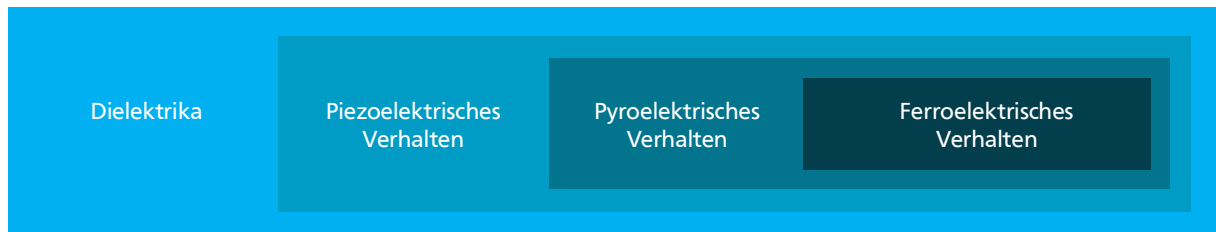


Abbildung 6.05: Einteilung der Materialeigenschaften in der Gesamtheit der Dielektrika [202]. Ein Teil aller Dielektrika weist piezoelektrisches Verhalten auf. Von diesen Materialien weisen einige ein pyroelektrisches Verhalten auf und davon wiederum manche ein ferroelektrisches.

Charakteristisch für piezoelektrische Materialien sind ihre d_{ij} -Koeffizienten, welche oft in pC/N angegeben werden. Diese beschreiben das Verhältnis zwischen der dielektrischen Verschiebung D_i in Raumrichtung i und mechanischer Spannung T_j in Raumrichtung j . Je nachdem ob der direkte oder indirekte piezoelektrische Effekt besprochen wird, ist die Spannung oder die Verschiebung Ursache für das jeweils andere. Typischerweise werden die Koeffizienten als dreidimensionaler Tensor gemäß Gleichung (6.01) angegeben:

$$d_{ij} = \frac{\partial D_i}{\partial T_j} \quad (6.01)$$

mit

D : dielektrische Verschiebungsdichte $[D] = C/m^2$

T : mechanische Spannung $[T] = N/m^2$

Für mögliche Anwendungen sind speziell der piezoelektrische d_{33} -Koeffizient sowie der d_{31} -Koeffizient wichtige Kenngrößen. Der d_{33} -Koeffizient steht dabei für die in Druckrichtung erzeugt Ladung, der d_{31} -Koeffizient für die senkrecht zur Druckrichtung erzeugte Ladung. In Abbildung 6.06 sind die beiden Koeffizienten schematisch dargestellt, in Tabelle 6.02 sind sie für einiger piezoelektrischer Materialien zusammengefasst.

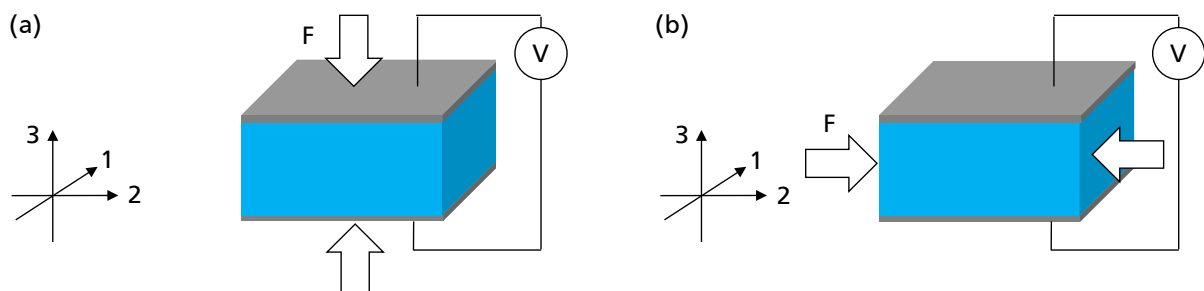


Abbildung 6.06: Schematische Darstellung des (a) d_{33} -Koeffizienten und (b) d_{31} -Koeffizienten. Der d_{33} -Koeffizient beschreibt die in Kraftwirkung erzeugte Ladung, der d_{31} -Koeffizient die senkrecht zur Kraftwirkung erzeugte Ladung

Tabelle 6.02: Übersicht einiger piezoelektrischer Materialien sowie deren d_{33} - und d_{31} -Koeffizienten [203].

Material	d_{33} -Koeffizienten in pC/N	d_{31} -Koeffizienten in pC/N
Siliziumdioxid (SiO ₂)	2,3	0,09
Blei-Zirkonat-Titanat (PZT 5H)	593	-154
Barium-Titanat (BaTiO ₃)	190	0,38
Blei-Zirkonat-Niobium (PZN-8%PT)	2.500	-1.400
Polyvinylidenfluorid (PVDF)	-33	23

Zur einfacheren Visualisierung der möglichen Wechselwirkungen zwischen der mechanischen, der elektrischen und der thermischen Domäne wurde von Heckmann das sogenannte Heckmann-Dreieck erarbeitet, welches in Abbildung 6.07 (a) abgebildet ist. Dieses kann auf die elektromechanischen Wechselwirkungen reduziert werden und zeigt dann nur den Zusammenhang zwischen Spannung σ , Dehnung ε , elektrischem Feld E und dielektrischer Verschiebung D , wie in Abbildung 6.07 (b) gezeigt wird:

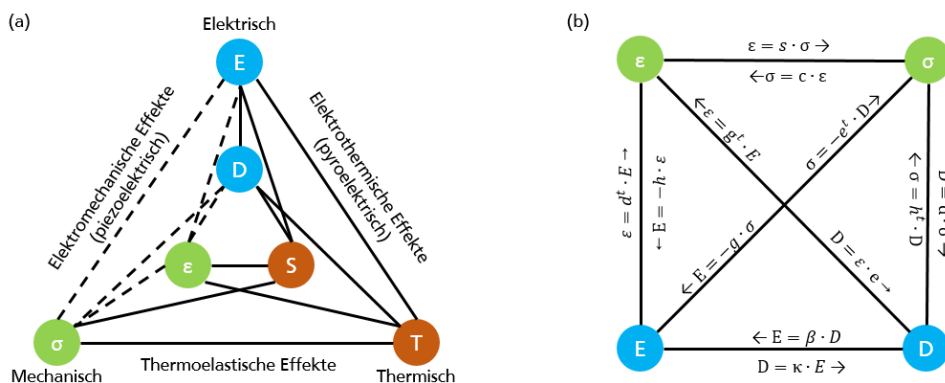


Abbildung 6.07: (a) Heckmann-Dreieck zur Verdeutlichung der möglichen Wechselwirkungen zwischen der mechanischen, der elektrischen und der thermischen Domäne. (b) Auf elektromechanische Wechselwirkungen reduziertes Heckmann-Diagramm, welches die Beziehungen zwischen Spannung, Dehnung, elektrischem Feld und dielektrischer Verschiebung aufzeigt [204].

Für die Umwandlung von mechanischer in elektrische Energie spielt nicht allein der jeweilige piezoelektrische Koeffizient eine Rolle, sondern auch der elektromechanische Kopplungskoeffizient k , welcher typischerweise Werte von 0,2 – 0,8 annimmt [185]. Er beschreibt das Verhältnis zwischen umgewandelter Energie und eingesetzter Energie nach Gleichung (6.02) [205]:

$$k = \sqrt{\frac{\text{Umgewandelte Energie}}{\text{Eingesetzte Energie}}} \quad (6.02)$$

In Kombination mit dem piezoelektrischen Koeffizienten ergeben sich so form- und richtungsabhängig verschiedene Zusammenhänge. Für eine dünne Platte piezoelektrischen Materials mit metallisierten Oberflächen ist es möglich Gleichung (6.03) herzuleiten [206] [207]:

$$k_{ij}^2 = \frac{d_{ij}^2 \cdot Y_{ij}}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,ij}} \quad (6.03)$$

mit

Y_{ij} : Youngscher Modul

$[Y] = \text{Pa}$

$\varepsilon_{r,ij}$: Dielektrizitätszahl

$[\varepsilon_r] = 1$

6.2.2 Piezoelektrizität in Polymeren

Mit Fortschreiten der Polymertechnik konnte 1961 erstmals ein Polymer hergestellt werden, welches piezoelektrische Eigenschaften aufwies. Polyvinylidenfluorid (PVDF), ursprünglich unter dem Markennamen „Kynar“ verkauft, wurde zunächst nicht als piezoelektrisches Material entworfen. Erst nach intensiven Untersuchungen konnte 1969 ein piezoelektrischer Effekt in dem Material nachgewiesen [208] und 1971 sogar ferroelektrische Eigenschaften bestätigt werden [209]. Es besteht aus dem Monomer Vinylidenfluorid und konnte als erster Stoff die flexiblen Eigenschaften von Polymeren mit den piezoelektrischen Eigenschaften von Kristallen vereinen. Die Ursache des Effektes in PVDF liegt im Dipolcharakter des Monomers der β -Phase. Um Piezoelektrizität in Polymeren hervorzurufen, gibt es drei Möglichkeiten [210]:

- Erzeugung einer molekularen Dipol-Struktur wie in PVDF
- Einbringen von piezoelektrischen Materialien in eine Polymermatrix
- Erzeugung von makroskopischen, elektrisch geladenen Domänen mit Durchmessern von einigen $10\ \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 6.08 (a)) in einem Feststoff, auch Piezoelektret genannt

Letztere Herangehensweise wurde erstmal in Form geschäumten Polypropylens (PP) von Lekkala et al. 1996 detailliert beschrieben [211]. Überraschenderweise zeigen diese Piezoelektrete oft bessere piezoelektrische Eigenschaften als piezoelektrische Polymere wie PVDF [212].

6.2.3 Modellsystem für Piezoelektrete

Um die zu erwartenden piezoelektrischen Eigenschaften eines Piezoelektretes abzuschätzen, wurden aus der Betrachtung der gespeicherten Ladungen und der auftretenden Felder Modellsysteme für unterschiedliche Materialkombinationen aufgestellt [213] [214]. So können Näherungsformeln für Piezoelektrete mit Lufteinschlüssen [213] oder Piezoelektrete bestehend aus einer Schichtfolge mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften [214] hergeleitet werden. Das Lösen dieser Formeln erzielt gute Näherungswerte für das Verhalten des fertigen Systems, unter der Annahme, dass die gespeicherte Ladungsdichte sowie die geometrischen Größen und das E-Modul in Richtung der Kraftwirkung, auch Youngscher Modul genannt, bekannt sind. Grundlage für die Modellierung ist stets der Querschnitt eines Piezoelektretes. Dieser besteht aus einem oder mehreren einzelnen Dipolen, die in eine periodische Struktur mit sich wiederholenden Lagen aus Luft, Material und Ladungsschichten sowie zwei abschließenden Elektroden überführt wird. Abbildung 6.08 zeigt diesen Aufbau sowie die Vereinfachungen:

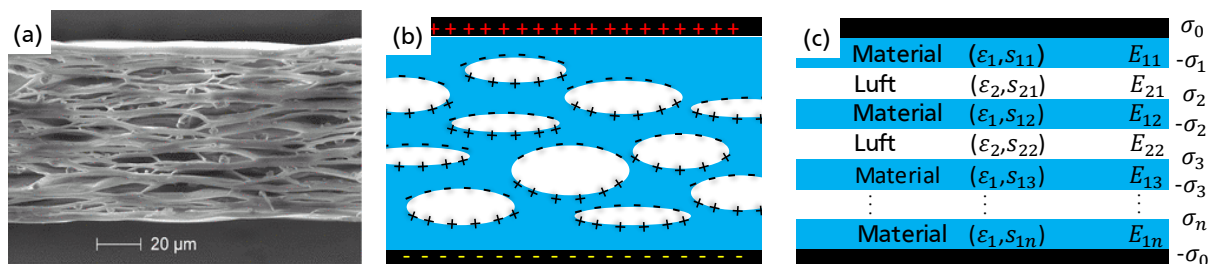


Abbildung 6.08: Herleitung des Modellsystems eines Piezoelektretes aus geschäumtem PP nach [215]. In (a) ist eine Raster-Elektronen-Aufnahme des Querschnittes des Piezoelektretes zu sehen, in (b) die schematische Ausrichtung der makroskopischen Dipole sowie die auf den Elektroden induzierten Ladungen. (c) fasst die Dipole zusammen, sodass eine Abfolge aus Luft- und Materialschichten mit gespeicherten Ladungen und zwei Elektroden entsteht. Hier steht σ_i für die Flächenladungsdichte am Übergang zur Luftschicht i , $E_{1,i}$ für das jeweilige E-Feld in Material-Schicht i , $E_{2,i}$ für das jeweilige E-Feld in Luft-Schicht i , ϵ_1 bzw. ϵ_2 für die Dielektrizitätskonstanten des Materials bzw. Luft und $s_{1,i}$ und $s_{2,i}$ für die Dicken der Material- und Luftschichten.

Mit Hilfe der in Abschnitt 1.1 beschriebenen Formeln der Elektrostatik, wird nun eine Näherungsformel für den d_{33} -Koeffizienten eines einfachen bipolaren Systems, bestehend aus einer Luftschicht zwischen zwei Material-Lagen, hergeleitet. Ursache für die Felder in den jeweiligen Schichten sind gespeicherte Flächenladungen an den Grenzflächen zwischen den festen Materialien und Luft. Zur einfacheren Berechnung wird angenommen, dass sich der Ladungsschwerpunkt exakt an der Grenzfläche befindet und nicht einige 100 nm tief im Material, wie von [36] nachgewiesen. Ohne eine Metallisierung auf den Material-Schichten, tritt abhängig vom umgebenden Medium das Feld E_0 aus dem Material aus bzw. in dieses ein. Werden hingegen auf den äußeren Material-Schichten Elektroden aufgebracht, so bilden sich dort die Kompensationsladungen $\pm\sigma_0$. Dieses einfache Modellsystem ist in nachfolgender Abbildung 6.09 gezeigt:

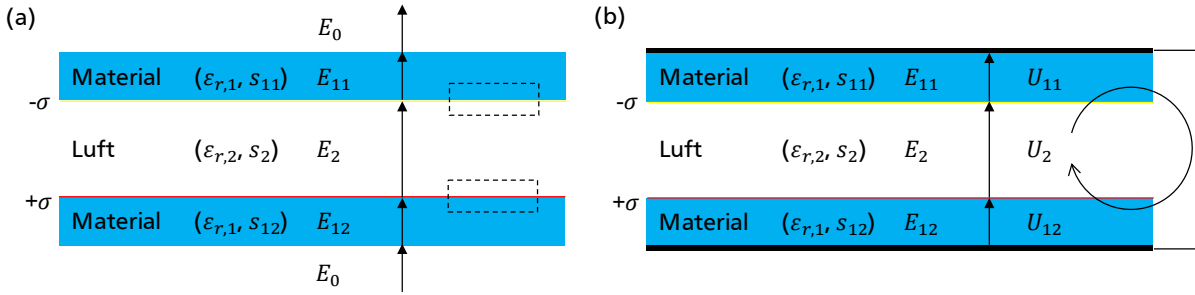


Abbildung 6.09: (a) Schematische Zeichnung eines bipolaren Piezoelektriten mit zwei Material-Lagen, zwei Ladungsschichten und einer Luftschicht. (b) Das gleiche Schema im Kurzschlussfall mit Elektroden.

Bei Betrachtung von Abbildung 6.09 (a) kann mit Hilfe des erweiterten Gaußschen Satzes die Stärke des Feldes, erzeugt durch je eine Ladungsschicht, nach Gleichung (6.04) und (6.05) berechnet werden:

$$\epsilon_{r,1} \cdot E_{11} - \epsilon_{r,2} \cdot E_2 = \frac{-\sigma}{\epsilon_0} \quad (6.04)$$

$$-\epsilon_{r,1} \cdot E_{12} + \epsilon_{r,2} \cdot E_2 = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad (6.05)$$

Da obiges Modellsystem mit Luft gefüllt ist, kann für die weitere Betrachtung $\epsilon_{r,2} = 1$ angenommen werden und folglich in den Berechnungen vernachlässigt werden. Bei der Betrachtung des Systems gemäß Abbildung 6.09 und Gleichungen (6.04) sowie (6.05) sind zwei Dinge hervorzuheben:

- die Flächenabhängigkeit des Gaußschen Satzes wird über Verwendung der Flächenladungsdichte $\pm\sigma$ anstatt der Gesamtladung $\pm Q$ berücksichtigt
- die Feldrichtung wird entsprechend Abbildung 6.09 gewählt

Im nächsten Schritt kann unter Verwendung von Abbildung 6.09 (b) im Kurzschlussfall mit dem Kirchhoffschen Gesetz die Summe aller Spannungen gleich Null gesetzt werden. Die jeweiligen Spannungen ergeben sich aus der Schichtdicke und der dort herrschenden Feldstärke gemäß (6.06) zu:

$$U_{11} + U_{12} + U_2 = s_{11} \cdot E_{11} + s_{12} \cdot E_{12} + s_2 \cdot E_2 = 0 \quad (6.06)$$

Aus der Analyse von (6.04) und (6.05) folgt, dass die Felder E_{11} und E_{12} in den Material-Schichten gleich groß sein müssen, weshalb sie fortan nur als E_1 bezeichnet werden. Gleichzeitig wird die Gesamtdicke der Materialschicht als $s_1 = s_{11} + s_{12}$ definiert. Durch zusammenführen der Gleichungen (6.04) bis (6.06) können die Formeln für das Feld in den Material-Schichten (6.07) als auch im Luftspalt (6.08) hergeleitet werden:

$$E_1 = \frac{s_2 \cdot \sigma}{\varepsilon_0 \cdot (s_1 + \varepsilon_{r,1} \cdot s_2)} \quad (6.07)$$

$$E_2 = \frac{\varepsilon_{r,1} \cdot s_2 \cdot \sigma}{\varepsilon_0 \cdot (s_1 + \varepsilon_{r,1} \cdot s_2)} - \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (6.08)$$

Eine erneute Anwendung des Gaußschen Satzes, mit den jeweiligen Werten für die Feldstärke in den Material-Schichten ermöglicht es, die Menge der Kompensationsladungen auf den Elektroden direkt zu berechnen, wie Gleichungen (6.09) und (6.10) zeigen:

$$\sigma_{\text{induziert,oben}} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,1} \cdot E_1 \quad (6.09)$$

$$\sigma_{\text{induziert,unten}} = -\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{r,1} \cdot E_1 \quad (6.10)$$

Da der Luftspalt mechanisch viel weicher ist als die Material-Schichten, tritt bei einer mechanischen Belastung des Systems die komplette Dickenänderung Δs im Luftspalt s_2 auf. Somit kann die Änderung der induzierten Ladung gemäß (6.11) als Ableitung von (6.09) bzw. (6.10) nach s_2 berechnet werden:

$$\frac{\partial \sigma_{\text{induziert}}}{\partial s_2} = \frac{\varepsilon_{r,1} \cdot s_1 \cdot \sigma}{(s_1 + \varepsilon_{r,1} \cdot s_2)^2} \quad (6.11)$$

Werden nur die mechanischen Eigenschaften des Systems betrachtet, so ist es möglich über eine Spannungs-Dehnungs-Beziehung ein konstantes Youngsches Modul Y zu definieren, was in Gleichung (6.12) gezeigt wird:

$$Y = \frac{\text{Spannung}}{\text{Dehnung}} = \frac{F/A}{\Delta s/s_{\text{Ges}}} = \frac{\Delta p}{\Delta s/s_{\text{Ges}}} \quad (6.12)$$

Die Kraft F auf die Fläche A wird dabei als Druckdifferenz Δp bezeichnet und die Dickenänderung Δs bezieht sich auf die Gesamtdicke s_{Ges} . Der piezoelektrische d_{33} -Koeffizient wird generell nach (6.13) als Verhältnis der Ladungsänderung bei einer Kraftwirkung definiert:

$$d_{33} = \frac{\Delta Q}{\Delta F} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta p} \quad (6.13)$$

Aus der Kombination der Gleichungen (6.12) und (6.13) entsteht somit eine Formel für den d_{33} -Koeffizienten des zweilagigen Systems nach (6.14):

$$d_{33} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta p} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta s} \cdot \frac{s_{\text{Ges}}}{Y} = \frac{\varepsilon_{r,1} \cdot \sigma}{Y} \cdot \frac{\left(1 + \frac{s_2}{s_1}\right)}{\left(1 + \varepsilon_{r,1} \cdot \frac{s_2}{s_1}\right)^2} \quad (6.14)$$

Mit der gleichen Herangehensweise ist es ebenso möglich eine Formel für das piezoelektrische Verhalten von mehrlagigen Systemen nach (6.15) herzuleiten [213]:

$$d_{33} = \frac{\varepsilon_{r,1} \cdot (s_1 + s_2)}{Y} \cdot \frac{s_1 \cdot \sum_i s_{2i} \cdot \sigma_i}{s_2 \cdot (s_1 + \varepsilon_{r,1} \cdot s_2)^2} \quad (6.15)$$

Die Ergebnisse dieser Gleichungen stehen in guter Näherung mit experimentell ermittelten Werten, auch wenn die reale Geometrie der Luftkavitäten stark von der idealisierten Form der parallelen Platten abweicht [216]. Zusätzlich kann in Formel (6.14) bzw. (6.15) noch ein Faktor α eingefügt werden, welche die piezoelektrisch Aktive Fläche zwischen 0 und 1 beschreibt.

6.2.4 Einordnung der Forschung an Piezoelektreten

Bei der Herstellung von Piezoelektreten, können prinzipiell zwei Wege zur Herstellung der Kavitäten eingeschlagen werden: Aufschäumen des Materials oder gezielte Erzeugung von makroskopischen Kavitäten [217]. Nach über zwei Jahrzehnten der Forschung an Piezoelektreten, wurden eine Vielzahl möglicher Ansätze zur Verbesserung der Eigenschaften von geschäumten als auch strukturierten Piezoelektreten untersucht. In nachfolgender Tabelle 6.03 wird ein Überblick zur Einordnung dieser Forschungsarbeiten geboten:

Tabelle 6.03: Überblick zur Einordnung der Forschungsfelder an Piezoelektreten mit ausgewählten Literaturstellen nach [218].

Geschäumte Piezoelektrete	Verfahren	Referenz
	Aufschäumen von PP	[219], [220]
	Aufschäumen von COC	[221], [222]
	Aufschäumen weiterer Materialien (PET, FEP, PEN, usw.)	[223], [224], [225], [226]
	Chemische Modifikation geschäumter Materialien	[227], [228]

Strukturierte Piezoelektrete	Verfahren	Referenz
Kombination strukturierter und unstrukturierter Materialien	Thermogeformte Strukturen	[229], [230], [216]
	Eingeschlossene Hohlräume	[231], [232], [233], [234]
Schichtsysteme mit unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften	Offenporige Polymere	[235], [236], [237]
	Geschlossen-porige Polymere mit niedrigem Youngschen Modul	[238], [239], [240]

6.3 Entwicklung der Piezoelektrete

Aufgrund des relativ einfachen Herstellungs-Prozesses und der Flexibilität der polymeren Materialien, eignen sich Piezoelektrete hervorragend zum Einsatz als MEH. Zusätzlich zu den Vorteilen der mechanischen Stabilität und der einfachen Integrierbarkeit, wurden mittlerweile auch Materialien erforscht, die eine höhere Leistungsausbeute bieten können als klassische piezoelektrische Keramiken [241]. Im Folgenden werden nun einige wichtige Arbeiten zu geschäumten und strukturierten Piezoelektreten vorgestellt, um daraus Rückschlüsse und Perspektiven für deren Optimierung und Miniaturisierung ziehen zu können. Anschließend werden daraus die wichtigsten Kenngrößen für deren Einsatzfähigkeit abgeleitet.

6.3.1 Geschäumte Piezoelektrete

Obwohl die Theorie der Piezoelektrizität in Elektreten bereits aus dem Jahr 1970 bekannt ist [242], wurde das erste Piezoelektret aus geschäumten Polypropylen erst Ende der 1980 Jahre

beschrieben und zunächst als „electro-thermo-mechanical film“ (dt. *elektro-thermo-mechanischer Film*, ETMF) bezeichnet [243], bevor die ersten detaillierte Untersuchungen an solchen Materialien im Jahre 1996 von Lekkala et al. durchgeführt wurden [211]. Durch eine besondere Behandlung des nicht-polaren Polymers PP, kann aus einer ca. 60 µm dicken PP-Folie ein Material mit etwa 100 µm Dicke hergestellt werden, welches zahlreiche zufällig verteilte Luftkavitäten aufweist. Dazu werden zunächst Partikel in das PP eingebracht. Anschließend wird das Material in die Länge gezogen, sodass an den Partikeln kleine Risse im Material entstehen. Diese Risse werden in einem weiteren Schritt bei erhöhter Temperatur und Druck zu kleinen Kavitäten geformt. Der grundlegende Herstellungs-Prozess von geschäumten PP ist in Abbildung 6.10 dargestellt:

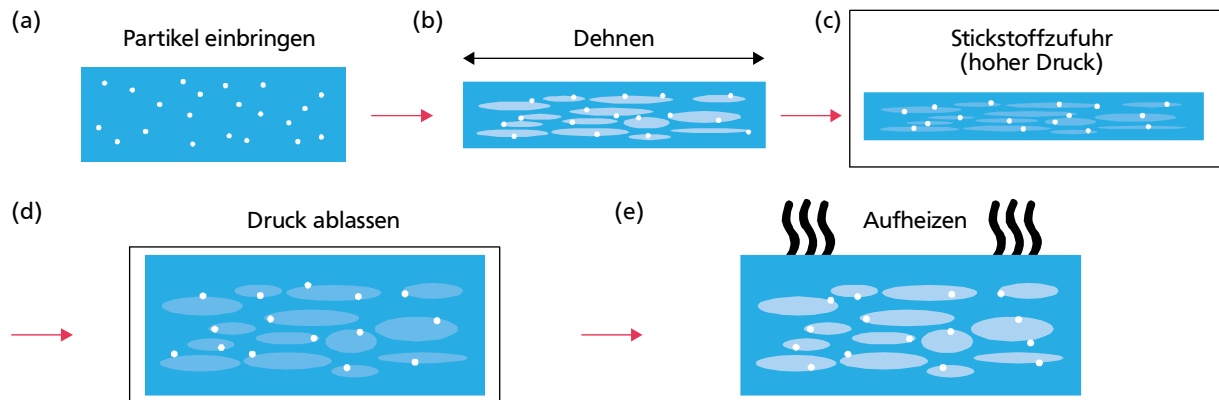


Abbildung 6.10: Prozess zur Herstellung von geschäumten Polypropylen nach [210]. (a) Durch das Einbringen von Partikeln in das Material entstehen durch Zugspannung in (b) kleine Risse im Material. In (c) bis (e) werden durch erhöhten Druck und Temperatur größere Kavitäten entlang der Risse erzeugt, welche zur endgültigen Form des geschäumten PP führen.

Im Anschluss an diesen Prozess, können entweder über eine Corona-Anlage oder durch Anlegen einer Hochspannung zwischen der vorher metallisierten Ober- und Unterseite des Materials Gasentladungen in den Kavitäten erzeugt werden [244]. Dies führt zu einer Ladungstrennung zwischen den beiden Seiten der Kavität, welche einen makroskopischen Dipol darstellen. Gleichzeitig reduziert das Schäumen die Dichte des Materials und macht es mechanisch weicher. Die Gesamtheit der Dipole im PP erzeugt wiederum Kompensationsladungen in den metallisierten Oberflächen des Materials. Wird das Material nun mechanischem Druck ausgesetzt, ändert sich das Dipolmoment des gesamten Materials und somit auch die Anzahl der Kompensationsladungen auf den Elektroden. Befinden sich Vorder- und Rückseite in elektrischem Kontakt, beispielsweise über eine Last, so bildet sich für den unbelasteten Fall ein Gleichgewicht, welches sich bei Belastung ändert indem Ladungen über die Last fließen. So kommt es zu einem Stromfluss, was in Abbildung 6.11 dargestellt ist:

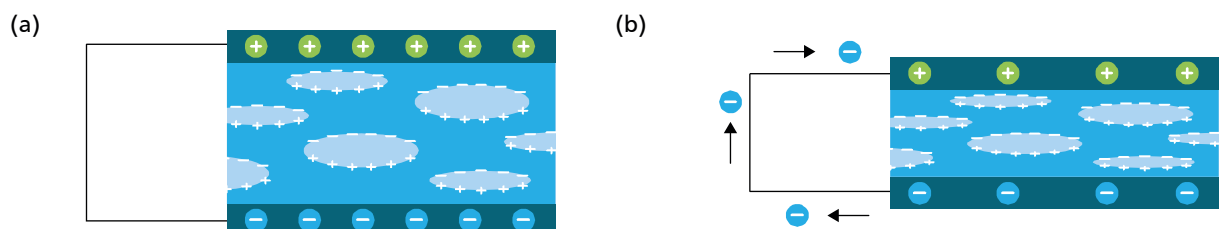


Abbildung 6.11: Erklärung des piezoelektrischen Effektes in Piezoelekturen anhand des Modellsystems für geschäumtes Polypropylene nach [245]. (a) Durch die makroskopischen Dipole bilden sich Kompensationsladungen auf den Elektroden. (b) Unter mechanischer Belastung ändert sich der Gleichgewichtszustand zwischen den Elektroden, sodass es zu einem Stromfluss kommt. Wenn die Belastung weggenommen wird kommt es erneut zu einem Stromfluss.

Aufgrund ihres niedrigen Youngschen Moduls haben solche geschäumte PP-Piezoelektrete sehr hohe piezoelektrische d_{33} -Koeffizienten von bis zu 600 pC/N [246]. Durch die relativ einfache Herstellung finden sich diese Materialien in vielen Anwendungen wieder, wie z.B. in Hydrofonen [247], Lautsprechern [248], Mikrofonen [215] und weiteren Sensorelementen [249]. Ein großer Nachteil dieser Materialien liegt in deren geringer Ladungsstabilität bei hohen Temperaturen, was zu einem rapiden Ladungsverfall und somit zu einer Abnahme der piezoelektrischen Eigenschaften ab ca. 60 °C führt [250]. Um dieses Problem zu umgehen, wurden alternative Elektretmaterialien mit höherer Ladungsstabilität erforscht, die ebenfalls aufgeschäumt werden sollten. Allerdings wurden hier nur geringe Erfolge erzielt, da die Auswahl an geeigneten Materialien entweder durch ihre Elektreteigenschaften oder durch ihre mechanischen Eigenschaften stark begrenzt ist. Versuche mit geschäumten FEP hatten zwar eine erhöhte Ladungsstabilität von über 100 °C zur Folge, allerdings führten die schlechten mechanischen Eigenschaften des geschäumten FEP dazu, dass lediglich piezoelektrische Koeffizienten von einigen 10 pC/N erzeugt wurden [224].

Erste Untersuchungen zum Einsatz geschäumter PP-Folien als MEH wurden 2012 von Anton und Farinholt durchgeführt, welche lediglich Leistungsabbeuten von bis 40 nW mit einer einzelnen Lage erreichten [251]. Weitere Untersuchungen, die geschäumtes PP nur als mechanisches Element verwendeten und die Elektreteigenschaften von FEP nutzen, konnten sogar eine Leistungsausbeute von 8 μ W erzielen [252]. Speziell das Übereinanderstapeln von mehreren Lagen, auch „stacking“ genannt, kann recht schnell die elektrische Ausbeute erhöhen, sofern eine gute mechanische Kopplung erzielt wird. Es zeigt sich dabei, dass die Leistung nicht linear mit der Anzahl an Lagen, sondern mit einer Wurzelfunktion zunimmt [253]. Gute Ergebnisse konnten 2014 von Pondrom et al. erzielt werden, die mit 10 gestapelten Lagen PP Lagen eine Leistung von 5 μ W erzielen konnten. Um mechanisch eine bessere Ankopplung zu erreichen, konnte durch zusätzliche Metalllagen zwischen den Filmen eine homogenere Druckverteilung erzielt werden, was wiederum die volumenbezogen Leistungsdichte erhöht [254].

6.3.2 Strukturierte Piezoelektrete

Nach den Erfolgen bzgl. des d_{33} -Koeffizienten mit PP-basierten Piezoelekturen begannen Anfang der 2000er Jahre weitreichende Untersuchungen an temperaturstabileren Elektretmaterialien wie PTFE und FEP. In allen Materialien war das Ziel, möglichst hohe, stabile Ladungsmengen aufzubringen und dabei Strukturen zu erzeugen, die mechanisch leicht verformbar waren. Die mechanische Verformbarkeit wurde dabei auf zwei unterschiedliche Wege erreicht: Herstellung von Mehrschichtsystemen mit porösen Zwischenschichten oder gezielte Herstellung von Luftkavitäten.

Im ersten Verfahren wurde eine Zwischenschicht aus hochporösem Teflon (engl. *porous PTFE*, pPTFE) zwischen zwei Lagen PTFE oder FEP eingebracht, um so gleichzeitig hohe Ladungsstabilität an der Grenzschicht und ein niedriges Youngsches Modul der Gesamtstruktur zu erreichen [255] [237]. Auch wenn dieser Ansatz bereits gute Ergebnisse erzielte, war der Einsatz des pPTFE kompliziert und resultierte teilweise in relativ hohen Youngschen Moduln. Deshalb wurden weitere Methoden untersucht, die in einer Strukturierung von FEP in einem Thermoforming-Prozess mit anschließendem Heißschweißen von zwei Folien resultierten [230]. In die so hergestellten Strukturen mussten im Anschluss durch einen Auflade-Prozess noch Ladungen eingebracht werden. Die Form der so erzeugten Kavitäten wurde in diesem Verfahren maßgeblich durch den verwendeten Master im Thermoforming-Prozess bestimmt. Bei einer Temperatur über 100 °C lässt sich FEP unter mechanischem Druck verformen und behält diese Form nach anschließendem abkühlen bei (eine detaillierte Beschreibung des Thermoforming-Prozess erfolgt in Unterabschnitt 6.5.4). Schematisch ist solch ein Thermoforming-Prozess in der nachfolgenden beschriebenen Abbildung 6.12:

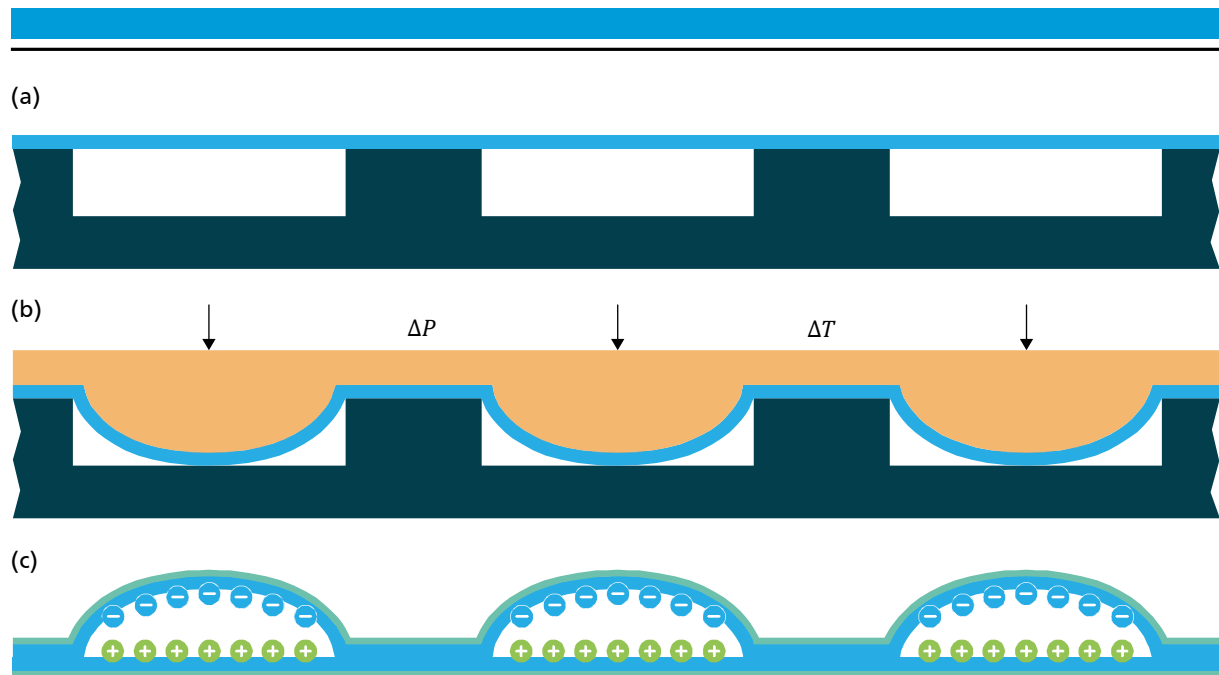


Abbildung 6.12: (a) Thermoforming-Master mit applizierter FEP-Folie welche in (b) bei erhöhter Temperatur und Druck thermogeformt wird. In (c) ist eine schematische Zeichnung eines FEP-Piezoelekturens dargestellt, welcher durch Heißschweißen einer thermogeformten und einer ungeformten Lage FEP hergestellt wurde. Die gespeicherten Ladungen auf den Grenzschichten wurden im Anschluss an eine beidseitige Metallisierung in einem Auflade-Prozess aufgebracht.

Diese gezielt hergestellten Kavitäten konnten sowohl für d_{33} - [256] also auch für hohe d_{31} -Koeffizient optimiert werden [257]. Durch die Flexibilität in der Strukturherzeugung stellte sich diese Methode gegenüber der Herstellung von geschäumten PP als überlegen heraus. Ein weiterer großer Vorteil der gezielten Strukturierung liegt in den so erzielten sehr niedrigen Youngschen Moduln von unter $Y < 0,5$ MPa, was in Anlehnung an (6.15) wiederum zu sehr hohen piezoelektrischen Koeffizienten von über 5.000 pC/N führt. Auf Basis dieser FEP-basierten Piezoelekture wurde eine Vielzahl von weiteren Mehrschichtmaterialien erzeugt, die so für unterschiedliche Anwendungszwecke optimiert werden können. Eine umfassendere Auswertung der Literatur zu strukturierten Piezoelekturen auf Basis von FEP befindet sich in Anhang A.

6.3.3 Eigenschaften von Piezoelekturen

Abhängig vom Einsatzgebiet gibt es eine Vielzahl an Kriterien, nach denen Piezoelekture ausgewählt werden können. Auf Grundlage der oben genannten Literatur, lassen sich die wichtigsten Eigenschaften von Piezoelekturen wie folgt untergliedern:

- Einsatzzweck: MEH, Sensor oder Aktor.
- Stabilität: Zur Umwandlung mechanischer Energie müssen Piezoelekture für einen weiten Bereich an auftretenden Kräften geeignet sein. So können Strukturen besonders für kleine oder große Kräfte ausgelegt werden.
- Thermische Stabilität: Für den Einsatz in Elektronikprodukten muss eine Temperaturstabilität oberhalb von 80 °C gegeben sein. PP-Piezoelekture sind meist nur bis ca. 60 °C stabil, Teflon-basierte Piezoelekture oft bis über 100 °C.
- Volumenverbrauch: Während FEP-basierte Piezoelekture meist Dicken zwischen 50 und 500 µm besitzen, können komplexere Strukturen oft mehrere Millimeter dick sein. Dies erschwert die Integrierbarkeit bzw. macht sie unmöglich.

- **Kosten:** Um die Kosten für einen Einsatz als Massenprodukt niedrig zu halten, müssen alle Produktionsschritte automatisierbar sein. Auch wenn z.B. die Ladungsstabilität durch aufwändige Beschichtung erhöht werden kann [258], ist dies möglicherweise nicht in den Herstellungs-Prozess integrierbar oder zu teuer.
- **Kompatibilität:** Nicht jedes Piezoelektriet eignet sich für jede Anwendung, da z.B. biologische Anwendungen versiegelte Oberflächen benötigen.
- **d_{33} -Koeffizient:** Für Sensoranwendungen sind hohe Koeffizienten generell zu bevorzugen, als MEH ist diese Kenngröße allein nicht aussagekräftig.
- **Mechanische Kopplung:** Für MEH-Anwendungen ist zusätzlich zum d_{33} -Koeffizienten die mechanische Kopplung wichtig, da die Leistungsausbeute proportional zum Produkt aus d_{33} -Koeffizient und elektromechanischem Koppelkoeffizient ist.
- **Leistungsausbeute:** Stellt die Kombination aus den beiden obigen Kenngrößen dar und kann als volumenbezogene Leistungsdichte in mW/cm^3 angegeben werden.
- **Frequenzverhalten:** Für eine optimale Leistungsausbeute muss das Frequenzverhalten der Piezoelektriete, also breit- oder schmalbandig, an den Anwendungsfall angepasst werden. Idealerweise bietet das Herstellungsverfahren die Wahl zwischen einer festen Resonanzfrequenz oder einem multiresonanten Verhalten.

6.4 Modellbildung zu mikro-strukturierten Piezoelektrieten

Ausgehend von der Beschreibung am Modellsystem in Abschnitt 6.2 werden die geometrischen Kenngrößen in der schematischen Abbildung 6.13 einem Model-Piezoelektriet zugeordnet:

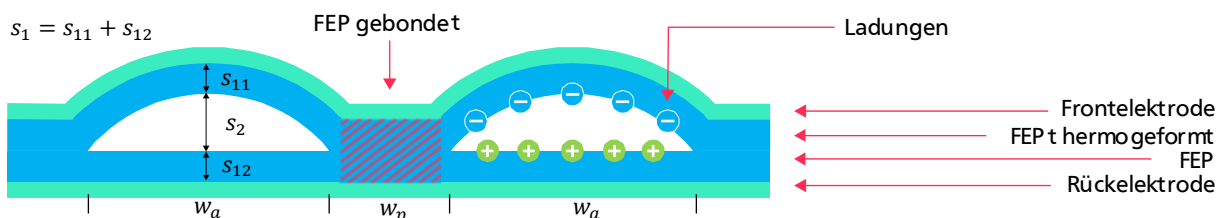


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung eines Piezoelektrietes mit den wichtigsten geometrischen Kenngrößen gemäß der Beschreibung des Modellsystems in Unterabschnitt 6.2.3.

Aus der Entwicklung der Piezoelektriete zeigt sich, dass sowohl die Technologie zur Herstellung als auch die eingesetzten Materialien stark verbessert wurden. Dabei sind mehrere Trends beobachtbar, die einen großen Einfluss auf die Eigenschaften besitzen:

- Die lateralen Strukturgrößen w_a und w_p sind bis jetzt kaum miniaturisiert, deren Miniaturisierung hat jedoch Einfluss auf den d_{33} -Koeffizienten und ermöglicht eine Modifikation der Resonanzfrequenz. Speziell Strukturgrößen unterhalb von $500 \mu\text{m}$ wurden nicht erforscht und sind mit den meisten Herstellungsverfahren nicht erreichbar.
- Durch die Reduktion des Youngschen Moduls der Strukturen konnten sowohl höhere d_{33} -Koeffizienten als auch höhere Leistungen für MEH erzielt werden. Ein wichtiger Trend ist hierbei die Verwendung dünnerer Materialien.
- Eine Reduktion der Luftspalte im Material kann ebenfalls zu höheren d_{33} -Koeffizienten führen. Allerdings stellt sich die exakte Reproduzierbarkeit der Größe des Luftspaltes bei einigen Verfahren als kompliziert heraus.

Auf Grundlage dieser Entwicklungen werden im Verlauf von Abschnitt 6.4 theoretische Betrachtungen zur lateralen und vertikalen Miniaturisierung von Piezoelektreten getroffen. Zunächst wird anhand eines Modellsystems geklärt inwieweit eine Miniaturisierung sinnvoll ist. Im Anschluss daran wird noch ein Modellsystem für sogenannte unipolare Piezoelektrete, welche nur einen Ladungstyp besitzen, hergeleitet und dieses System mit dem bipolaren Aufbau verglichen.

6.4.1 Laterale Miniaturisierung von Piezoelektreten

In der lateralen Miniaturisierung werden die Abstände zwischen den einzelnen thermogeformten Kavitäten w_p verkleinert, aber auch die Breite der einzelnen Kavitäten w_a reduziert. Dies hat zwei unterschiedliche Auswirkungen:

- Eine Miniaturisierung des Abstandes zwischen den einzelnen thermogeformten Kavitäten w_p resultiert in einer für den piezoelektrischen Effekt größeren aktiven Oberfläche, da die Bereiche zwischen den Kavitäten weder verformt werden noch Ladungen speichern können.
- Eine Miniaturisierung der Breite von einzelnen Kavitäten w_a beeinflusst das mechanische Verhalten und somit die Resonanzfrequenz der gesamten Struktur.

Der erste Punkt stellt eine generelle Verbesserung der Piezoelektrete dar, da die nicht aktive Fläche in der Regel ungewollt durch den Prozess und nicht durch gezielte Beeinflussung entstand. Eine gezielte Beeinflussung der Resonanzfrequenz, wie im zweiten Punkt genannt, kann einzelne Piezoelektrete für den Einsatz in einer MEH-Anwendung optimieren, wobei typischerweise kleinere laterale Strukturen höhere Resonanzfrequenzen besitzen [207]. Weiterhin ist es durch diese Beeinflussung auch möglich multiresonante Piezoelektrete herzustellen.

Im Zuge der lateralen Miniaturisierung tritt während des Thermoformens abgesehen von der geänderten Form der Struktur auch eine lokale Elongation des Materials auf. Diese Elongation ist abhängig von der lateralen und vertikalen Strukturgröße des Thermoforming-Master und kann zwischen zwei Extremwerten schwanken, die in Abbildung 6.14 dargestellt sind:

- Maximale Elongation: das Material verlängert sich um die doppelte Strukturhöhe s_2 .
- Minimalen Elongation: die neue Materiallänge kann über die Länge einer Kettenlinie berechnet werden, wobei das maximale Durchhängen der Struktur der vertikalen Strukturhöhe s_2 entspricht.

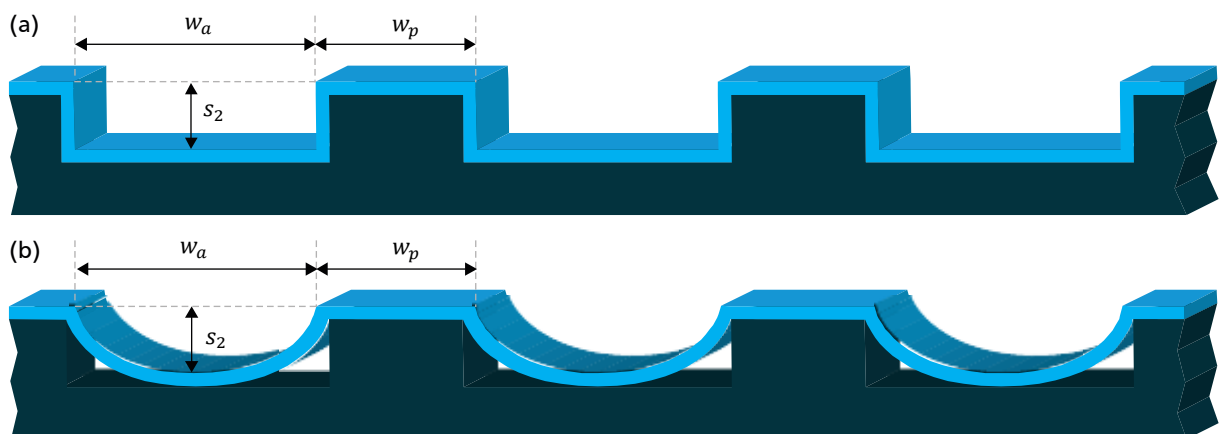


Abbildung 6.14: (a) Maximale Elongation und (b) minimale Elongation einer thermogeformten FEP-Folie. Die Abbildung zeigt einen Querschnitt durch einen Bereich einer Thermoforming-Masters, welcher je nach Größe mehrere Hundert Kavitäten zum Thermoformen besitzen kann.

Sofern die Form der thermogeformten Struktur mit einer Kettenlinie angenähert werden kann, ist es möglich deren Länge l nach (6.16) zu bestimmen, wobei hierfür eine Kugel mit Krümmungsradius a in die Kavität gelegt werden muss [259]:





$$l = 2a \cdot \sinh\left(\frac{w_a}{2a}\right) \quad (6.16)$$

mit

w_a : laterale Strukturbreite $[w_a] = m$
 a : Kugelradius in Strukturmitte $[a] = m$

Unter der Annahme, dass die erzeugten Strukturen mit obigem Modell beschrieben werden können, ist es so möglich, die Elongation der Folie in eine Materialverdünnung umzurechnen (das genaue Vorgehen hierzu ist in Anhang C beschrieben). Dies wurde für eine 12,5 µm Dicke FEP-Folie und unterschiedlichen lateralen und vertikalen Strukturbreiten in nachfolgender Tabelle 6.04 durchgeführt. Grundlage der Berechnung ist eine konstante Materialverdünnung über die Gesamte Länge der thermogeformten Struktur.

Tabelle 6.04: Übersicht der maximalen und minimalen Folienverdünnung für unterschiedliche vertikale und laterale Strukturgrößen. Die Minimalwerte sind in der nachfolgenden Tabelle stets oben, die Maximalwerte stets unten dargestellt. Der Mikrometerwert bezieht sich auf die absolute Folienendicke nach dem Thermoformen, die Prozentwerte auf die relative Verdünnung.

Strukturhöhe in µm	Strukturbreite in µm							
	w_a : 1.000		w_a : 500		w_a : 250		w_a : 100	
s_2 : 100 	12,2 µm 10,4 µm	2,55 % 16,7 %	11,4 µm 8,9 µm	9,1 % 28,6 %	-	-	-	-
s_2 : 75 	12,3 µm 10,9 µm	1,5 % 13 %	11,8 µm 9,6 µm	5,5 % 23,1 %	10,3 µm 6,9 µm	17,5 % 37,5 %	-	-
s_2 : 50 	12,4 µm 11,4 µm	0,7 % 9,1 %	12,2 µm 10,4 µm	2,5 % 16,7 %	11,4 µm 7,8 µm	9,1 % 28,6 %	8,4 µm 6,3 µm	33,1 % 50 %
s_2 : 25 	12,5 µm 11,9 µm	0,2 % 4,8 %	12,4 µm 11,4 µm	0,7 % 9,1 %	12,2 µm 8,9 µm	2,6 % 16,7 %	10,9 µm 8,3 µm	13,0 % 33,3 %

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass die Elongation und somit die Verdünnung der Folie sehr stark von der Form der Struktur nach dem Thermoformen abhängt. Weiterhin ist die Verdünnung bei kleinen lateralen Strukturen in Kombination mit großen vertikalen Strukturen stets hoch.

6.4.2 Vertikale Miniaturisierung von Piezoelektreten

Die Auswirkungen einer vertikalen Miniaturisierung der Strukturgrößen von Piezoelektreten werden im Folgenden anhand des in 6.2.3 vorgestellten Modellsystems untersucht. Hierbei kann die Gesamthöhe der Piezoelektrete sowohl durch dünnere Materialien als auch durch kleinere Luftspalte reduziert werden. Die Auswirkungen geringerer Materialdicken, nämlich kleinere Youngsche Moduln der Gesamtstruktur sowie ein höherer Wert an induzierten Ladungen auf den Elektroden, sind bereits bekannt und als Trend durch dünnere Materialien auch umgesetzt. Somit wird hier nur die Miniaturisierung des Luftspaltes thematisiert. Grundlage dafür ist die für die Berechnung des d_{33} -Koeffizienten hergeleitete Formel (6.14). Diese Formel wird auf ein bipolares System mit zwei Lagen 12,5 µm dickem FEP mit Elektroden und einem variablen Luftspalt angewendet, welches schematisch in Abbildung 6.15 gezeigt ist:

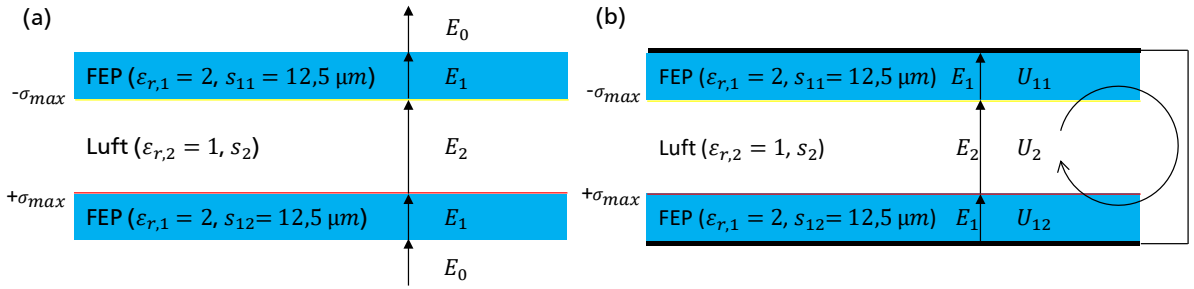


Abbildung 6.15: Modellsystem für die Betrachtung der Auswirkung der vertikalen Miniaturisierung. (a) ohne Metallisierung und (b) mit Metallisierung im Kurzschlussfall.

Im Gegensatz zur Modellierung im Unterabschnitt 6.2.3 wird die Formel zur Bestimmung des d_{33} -Koeffizienten in einen mechanischen und einen elektrischen Anteil nach (6.17) aufgeteilt, sodass eine gesonderte Analyse der elektrischen Eigenschaften möglich ist:

$$d_{33} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta p} = \frac{s}{Y} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta s} = \frac{(s_1 + s_2)}{Y} \cdot \frac{\varepsilon_{r,1} \cdot \sigma \cdot s_1}{(s_1 + \varepsilon_{r,1} \cdot s_2)^2} = A_{mech} \cdot A_{elek} \quad (6.17)$$

mit

A_{mech} :	mechanischer Anteil	$\frac{(s_1 + s_2)}{Y}$	$[M] = m^3/N$
A_{elek} :	elektrischer Anteil	$\frac{\varepsilon_{r,1} \cdot \sigma \cdot s_1}{(s_1 + \varepsilon_{r,1} \cdot s_2)^2}$	$[A] = C/m^3$

Zusätzlich zu einer geänderten Feldverteilung in den einzelnen Material- und Luftschichten eines Piezoelektreten, ändert sich bei der Miniaturisierung die maximale Ladungsdichte, die an den Grenzschichten gespeichert werden kann. Dies ist Folge der reduzierten Durchbruchspannung von Luft V_B , die gemäß (6.18) mit dem empirisch ermittelten Paschen Gesetz beschrieben werden kann [260]:

$$V_B = \frac{B \cdot p \cdot s_2}{\ln(A \cdot p \cdot s_2) - \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{SE}}\right)\right]} \quad (6.18)$$

mit

A :	empirische Konstante	$[A] = 1/(m \cdot Pa)$
B :	empirische Konstante	$[B] = V/(m \cdot Pa)$
p :	Umgebungsdruck	$[p] = Pa$
γ_{SE} :	Sekundär-Elektronen-Koeffizient	$[\gamma_{SE}] = 1$

Nach der klassischen Modellierung des Paschen Gesetzes gemäß (6.18), kommt es bei sehr kleinen Luftspalten unterhalb von $10 \mu m$ zu einem rapiden Anstieg der Durchbruchfeldstärke [25]. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass diese ursprüngliche Annahme nicht für alle Materialien gilt. Bei sehr kleinen Luftspalten ist es möglich, dass die Durchbruchfeldstärke der Luft materialabhängig unterhalb von $10 \mu m$ sinkt, was durch alternative Durchbruchmechanismen der Luft begründet wird [26]. Der Verlauf des klassischen Paschen Gesetzes wird in Abbildung 6.16 (a) für einen sehr großen Bereich von $100 nm$ bis hin zu $100 \mu m$ gezeigt. In Abbildung 6.16 (b) wird zusätzlich ein kleinerer Bereich gezeigt, der das Verhalten um Bereich von $100 \mu m$ bis hin zu $1 nm$ zeigt. Da die mathematische Modellierung des modifizierten Paschen Gesetzes noch nicht endgültig abgeschlossen ist [26], wird die Betrachtung in diesem Abschnitt nur für Luftspalte von $250 \mu m$ bis hin zu $15 \mu m$ mit dem klassischen Paschen Gesetz durchgeführt:

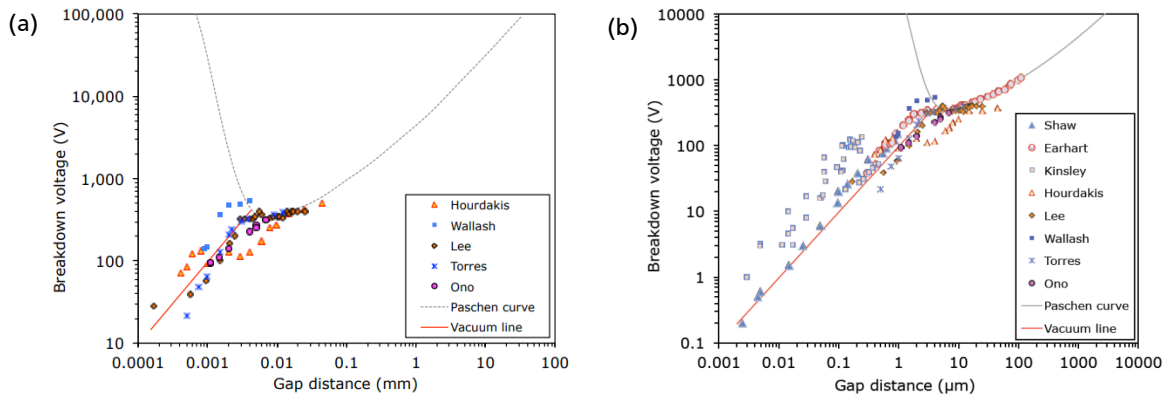


Abbildung 6.16: (a) Verlauf der Durchbruchfeldstärke von Luft bei Atmosphärendruck im Bereich von 100 mm bis hin zu 100 nm. Die gestrichelte Linie stellt den Verlauf des klassischen Paschen Gesetzes dar, die Datenpunkte aktuelle Messwerte unterschiedlicher Publikationen. (b) Verlauf der Durchbruchfeldstärke von Luft bei Atmosphärendruck im Bereich von 10.000 μm bis hin zu 1 nm. Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine deutliche Abweichung unterhalb von 15 μm . Bei sehr kleinen Abständen kann es, im Gegensatz zur ursprünglichen Prognose, zu einer drastischen Reduktion der Durchbruchspannung durch alternative Durchbruchmechanismen kommen [26].

Unter Berücksichtigung einer luftspaltabhängigen Durchbruchfeldstärke lässt sich die maximale Ladungsmenge $\sigma_{max,rem}$, die in einem Piezoelektronen dauerhaft aufgebracht werden kann, gemäß (6.19) berechnen [261]. Da die Durchbruchfeldstärke der 12,5 μm dicken FEP-Schichten weit höher als die der Luft ist, ist dort ein elektrischer Durchbruch sehr unwahrscheinlich.

$$\sigma_{max,rem} = \varepsilon_0 \cdot E_B \cdot \left(1 + \varepsilon_1 \cdot \frac{S_2}{S_1}\right) \quad (6.19)$$

In Abbildung 6.16 (a) wird die maximale Ladungsmenge in Abhängigkeit von der Größe des Luftspaltes für eine Materialdicke von 12,5 μm gemäß (6.19) dargestellt. Abbildung 6.16 (b) zeigt die induzierte Ladung auf den Elektroden für die gleiche Materialdicke unter der Annahme, dass die maximal mögliche Ladungsmenge an der Grenzschicht gespeichert ist.

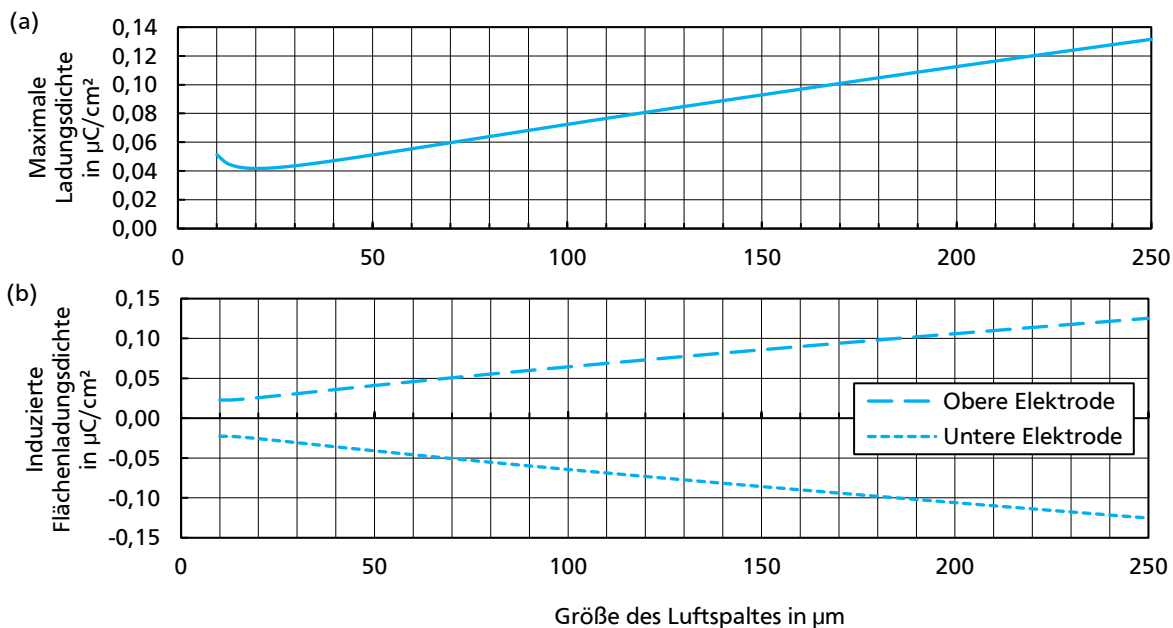


Abbildung 6.17: (a) Maximale Ladungsmenge an der Grenzschicht zwischen Material und Luftspalt sowie (b) induzierte Ladungen auf den Elektroden in Abhängigkeit von der Größe des Luftspaltes für ein bipolares Modellsystem gemäß Abbildung 6.14. Die Foliendicke beträgt jeweils 12,5 μm .

Wie aus der Betrachtung hervorgeht, erzeugt ein kleiner Luftspalt eine geringere Anzahl an Kompensationsladungen auf den Elektroden, da mehr Feldenergie im Luftspalt kompensiert wird. Allerdings wird die Änderung der induzierten Ladung, was dem elektrischen Anteil A_{elek} entspricht, mit kleiner werdenden Luftspalten größer. Gleichzeitig sinkt, ein konstantes Youngsches Modul vorausgesetzt, der mechanische Anteil A_{mech} , was Abbildung 6.17 zeigt:

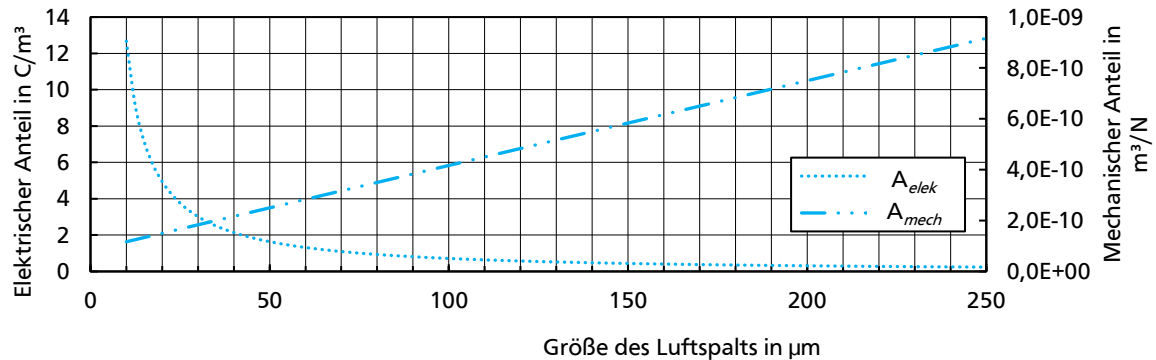


Abbildung 6.18: Auswirkung der Miniaturisierung des Luftspaltes auf den elektrischen Anteil A_{elek} und den mechanischen Anteil A_{mech} des d_{33} -Koeffizienten. Die Foliendicke beträgt jeweils 12,5 µm.

Beim Einsatz eines Piezoelektreten als MEH kommt es maßgeblich auf den elektrischen Anteil an. Dieser steht für die Änderung der induzierten Ladung, welche als Verschiebestrom über eine Last zu einer Umwandlung von mechanischer in elektrischer Energie führt. Somit kann für das Gesamtsystem unter Berücksichtigung der obigen Gegebenheiten ein luftspaltabhängiger d_{33} -Koeffizient für die Miniaturisierung der Piezoelektrete berechnet werden:

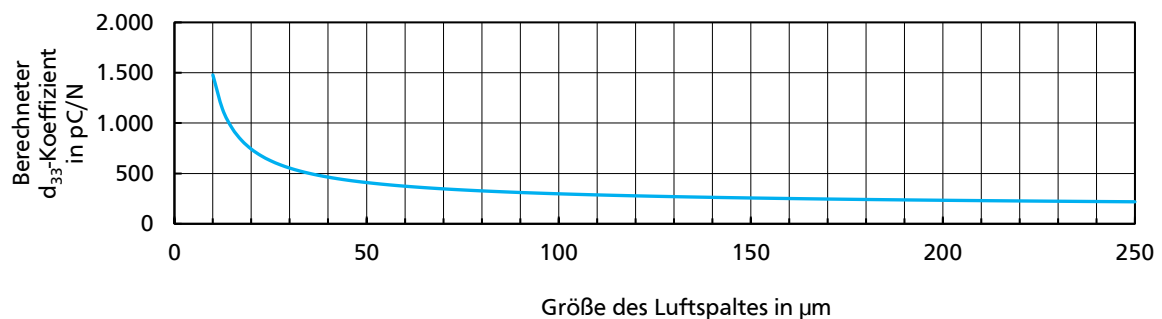


Abbildung 6.19: Berechneter d_{33} -Koeffizient in Abhängigkeit von der Größe des Luftspaltes für ein Piezoelektr-Modellsystem gemäß Abbildung 6.14. Die Foliendicke beträgt jeweils 12,5 µm.

Gemäß Abbildung 6.19 steigen die zu erwartenden piezoelektrischen Eigenschaften bei kleineren Luftspalten rapide an. Jedoch geht diese Betrachtung von einem konstanten Youngschen Modul der Struktur aus. Im Zuge der Miniaturisierung der Größe des Luftspaltes, treten jedoch drei Effekte auf, die eine Veränderung des Youngschen Moduls bewirken:

- Große Luftspalte werden im Thermoforming-Prozess durch starke Elongation des Materials erzeugt. Somit ist die Materialdicke bei großen Luftspalten und damit einhergehender starker Elongation niedriger, was sie mechanisch weicher macht.
- Bei gleicher Strukturbreite ändert sich die Form der eingepprägten Kavität, was formabhängig zu einem veränderten Youngschen Modul führen kann.
- Das E-Modul der Gesamtstruktur wird durch den erhöhten Einfluss der Luftdämpfung in kleinen Luftspalten höher.

Da es nur durch Einsatz aufwändiger Simulationsverfahren möglich ist die mechanischen Eigenschaften von thermogeformten Piezoelektreten zu bestimmen [262] wird im Folgenden eine Abschätzung getroffen. Diese zeigt ausgehend von den vorherigen Berechnungen das maximale Youngsche Modul, welches im Zuge der Miniaturisierung auftreten darf, um nicht zu einer Verringerung des d_{33} -Koeffizienten zu führen:

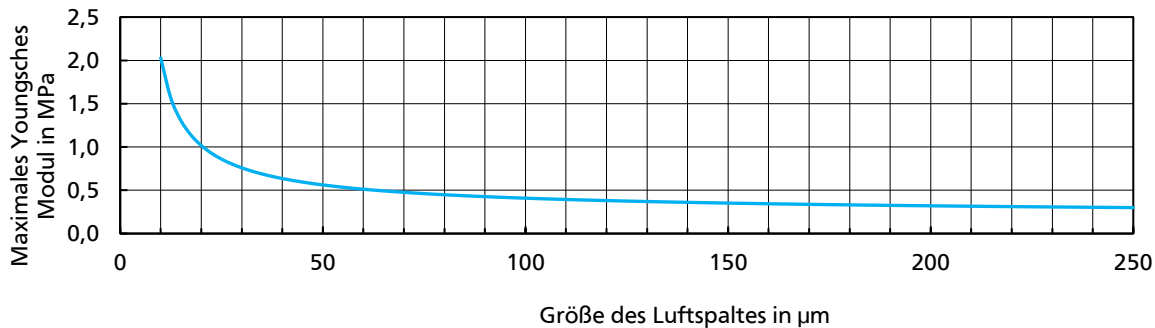


Abbildung 6.20: Maximales Youngsches Modul in Abhängigkeit von der Größe des Luftspaltes. Dieser Wert berechnet sich so, dass der d_{33} -Koeffizient während der Miniaturisierung einen mindestens genau so großen Wert wie bei einem Luftspalt von 250 µm erreicht.

Sofern der Anstieg des E-Moduls im Rahmen der Miniaturisierung des Luftspaltes maximal gemäß Abbildung 6.20 erfolgt, ist der berechnete d_{33} -Koeffizient immer noch gleich groß wie für einen Luftspalt von 250 µm Größe. Dies führt volumenbezogen zu einer deutlichen Verbesserung der elektrischen Eigenschaften. Aus der Literatur zeigt sich, dass eine Halbierung der Materialdicke das Youngsche Modul der Gesamtstruktur, bestehend aus thermogeformten und nicht geformten Bereichen, lediglich um ca. 30 % reduziert. Grund dafür ist, dass nicht nur die Materialdicke, sondern auch die Form der Kavität einen entscheidenden Einfluss besitzen. Diese Punkte sprechen dafür, dass die Miniaturisierung trotz Anstieg des E-Moduls zu höheren d_{33} -Koeffizienten führt.

Zusätzlich zum Einfluss des Youngschen Moduls muss noch beachtet werden, dass die berechneten Werte das theoretische Maximum für die jeweiligen Strukturen angeben, da die Berechnung aus der Betrachtung von parallelen Materialschichten kommt. Das tatsächliche Verhalten wird zusätzlich durch folgende Punkte beeinflusst:

- Im Betrieb kann es durch die Reduktion des Luftspaltes zu einer Rückentladung kommen, welche die gespeicherte Ladungsmenge reduziert.
- Die eingepprägten Kavitäten sind prozessbedingt durch elektrisch nicht aktive Zwischenräume getrennt.

Während der erste Punkt unabhängig von der Miniaturisierung ist, kann die Auswirkung des zweiten Punktes durch eine laterale Miniaturisierung, die im vorherigen Unterabschnitt besprochen wurde, minimiert werden.

6.4.3 Eigenschaften unipolarer Piezoelektrete

Die Beschreibung der Piezoelektrete erfolgte bisher ausnahmslos in einem sogenannten bipolaren Aufbau, mit gleichen Mengen an positiven und negativen Ladungsträgern. Mit einem veränderten Aufbau ist es jedoch auch möglich eine sogenannte unipolare Ladungsverteilung zu erzielen, bei der nur ein Ladungsträgertyp vorhanden ist. Dieser Aufbau bietet zwei Vorteile:

- Keine Feldenergie wird zwischen den beiden gespeicherten Ladungszentren gebraucht, sodass die komplette Feldenergie für die Bildung von Kompensationsladungen zur Verfügung steht.
- Da positive und negative Ladungen in unterschiedlichen energetischen Haftstellen gespeichert werden, besitzen sie unterschiedliche Lebensdauern, was je nach Material einem Ladungsträgertyp einen Vorzug gibt.

Analog zur Vorgehensweise in 6.2.2 wird im Folgenden eine Berechnungsformel für die piezoelektrischen Eigenschaften unipolarer Piezoelektrete hergeleitet. Grundlage ist dabei ein Aufbau mit einer Lage 12,5 µm dickem FEP, einem Luftspalt, einer negativen Ladungsschicht gemäß Abbildung 6.21 (a) und zwei Elektroden gemäß Abbildung 6.21 (b), in welchen sich die Kompensationsladungen $\pm\sigma_n$ befinden:

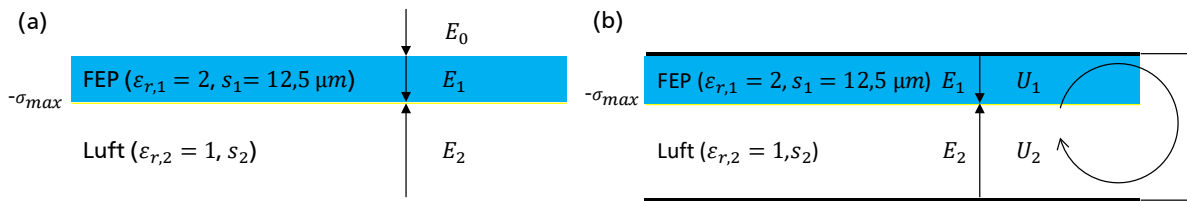


Abbildung 6.21: (a) Schematische Zeichnung eines unipolaren Piezoelektreten mit einer Lage FEP, einer Ladungsschicht und einer Luftschicht. (b) Gleiches Schema im Kurzschlussfall mit zwei Elektroden.

Bei Betrachtung von Abbildung 6.21 (a) ist es mit Hilfe des erweiterten Gaußschen Satzes möglich die Stärke des Feldes, erzeugt durch eine Ladungsschicht, mit Gleichung (6.20) und (6.21) zu berechnen:

$$-\varepsilon_1 \cdot E_1 - E_2 = \frac{-\sigma}{\varepsilon_0} \quad (6.20)$$

$$\varepsilon_1 \cdot E_1 + E_2 = \frac{\sigma}{\varepsilon_0} \quad (6.21)$$

Im nächsten Schritt wird im Kurzschlussfall nach Abbildung 6.21 (b) mit dem Kirchhoffschen Gesetz die Summe aller Spannungen gleich Null gesetzt. Die jeweiligen Spannungen ergeben sich aus der Schichtdicke und der dort herrschenden Feldstärke gemäß (6.22) zu:

$$U_1 + U_2 = s_1 \cdot E_1 + s_2 \cdot E_2 = 0 \quad (6.22)$$

Durch zusammenführen der Gleichungen (6.20) bis (6.22) können Formel (6.23) für das Feld E₁ in der Material-Schicht als Formel (6.24) für das Feld E₂ im Luftspalt hergeleitet werden:

$$E_1 = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \left(\varepsilon_1 + \frac{s_1}{s_2} \right)} \quad (6.23)$$

$$E_2 = \frac{-\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \left(\varepsilon_1 \cdot \frac{s_2}{s_1} + 1 \right)} \quad (6.24)$$

Eine erneute Anwendung des Gaußschen Satzes liefert die Menge der Kompensationsladungen auf den Elektroden, wie Gleichungen (6.25) und (6.26) zeigen:

$$\sigma_{\text{induziert,oben}} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_1 \cdot E_1 \quad (6.25)$$

$$\sigma_{\text{induziert,unten}} = -\varepsilon_0 \cdot E_2 \quad (6.26)$$

Da der Luftspalt mechanisch viel weicher ist als das FEP, wird bei einer mechanischen Belastung die komplette Dickenänderung Δs im Luftspalt s_2 vollzogen. Somit kann die Änderung der induzierten Ladung gemäß (6.27) als Ableitung von (6.25) bzw. (6.26) nach s_2 definiert werden:

$$\frac{\partial \sigma_{\text{induziert,oben}}}{\partial s_2} = \frac{\varepsilon_1 \cdot s_1 \cdot \sigma}{(s_1 + \varepsilon_1 \cdot s_2)^2} \quad (6.27)$$

Wird nun erneut eine Spannungs-Dehnungs-Beziehung für ein E-Modul definiert, kann wie in 6.2.2 ein d_{33} -Koeffizienten nach (6.28) definiert werden:

$$d_{33} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta p} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta s} \cdot \frac{s}{Y} = \frac{\varepsilon_1 \cdot \sigma}{Y} \cdot \frac{\left(1 + \frac{s_2}{s_1}\right)}{\left(1 + \varepsilon_1 \cdot \frac{s_2}{s_1}\right)^2} \quad (6.28)$$

Somit ergibt sich für ein unipolares Piezoelektret eine ähnliche Berechnungsformel wie für den bipolaren Fall. Allerdings fällt die Gesamtschichtdicke s_1 im unipolaren Fall geringer aus als im bipolaren Fall, da nur eine Lage FEP verwendet wird. Zusätzlich ist die gespeicherte Ladungsmenge an der Grenzschicht höher. Dies führt, bei sonst gleichen Parametern, zu einem veränderten d_{33} -Koeffizienten.

6.4.4 Unterschiede zwischen unipolaren und bipolaren Piezoelektreten

Zur Bestimmung der Unterschiede zwischen dem unipolaren und dem bipolaren Aufbau, werden nun die in 6.2.2 und 6.4.3 vorgestellten Modellsysteme gegenübergestellt und anhand von mehreren Kenngrößen verglichen:

- Auf beiden Elektroden induzierte Ladung
- Elektrischer Anteil A_{elek} und mechanischer Anteil A_{mech}
- Berechneter d_{33} -Koeffizient

Eine Gegenüberstellung beider vereinfachter Modellsysteme ist in Abbildung 6.22 dargestellt:

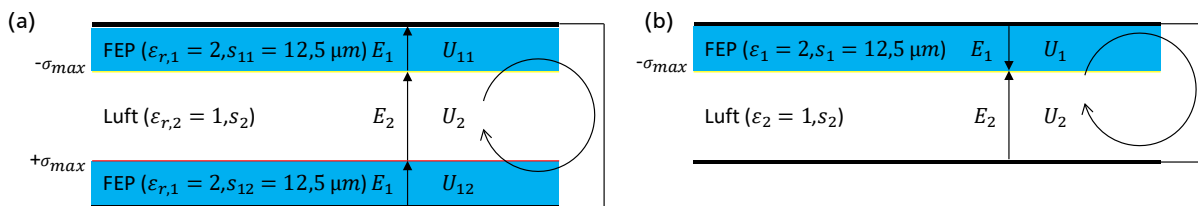


Abbildung 6.22: Schematische Darstellung der Modellsysteme von (a) bipolaren und (b) unipolaren Piezoelektreten zum Vergleich der Eigenschaften beider Systeme im Kurzschlussfall.

Für die nachfolgenden Berechnungen wird eine konstante Materialschichtdicke von $12,5 \mu\text{m}$ angenommen. Die maximal remanente Ladung wird über die Durchbruchfeldstärke der Luft berechnet und die Dicken der Elektroden werden in beiden Fällen nicht berücksichtigt, da sie nur ca. 100 nm betragen und somit vernachlässigbar klein im Vergleich zur gesamten Strukturgröße sind. Weiterhin wird angenommen, dass das Youngsche Modul beider Strukturen gleich groß ist und $0,3 \text{ GPa}$ beträgt. Zunächst werden in Abbildung 6.23 die Werte für die induzierte Ladung in den Elektroden für unterschiedliche Luftspalte mit Gleichungen (6.09) und (6.10) sowie (6.25) und (6.26) berechnet:

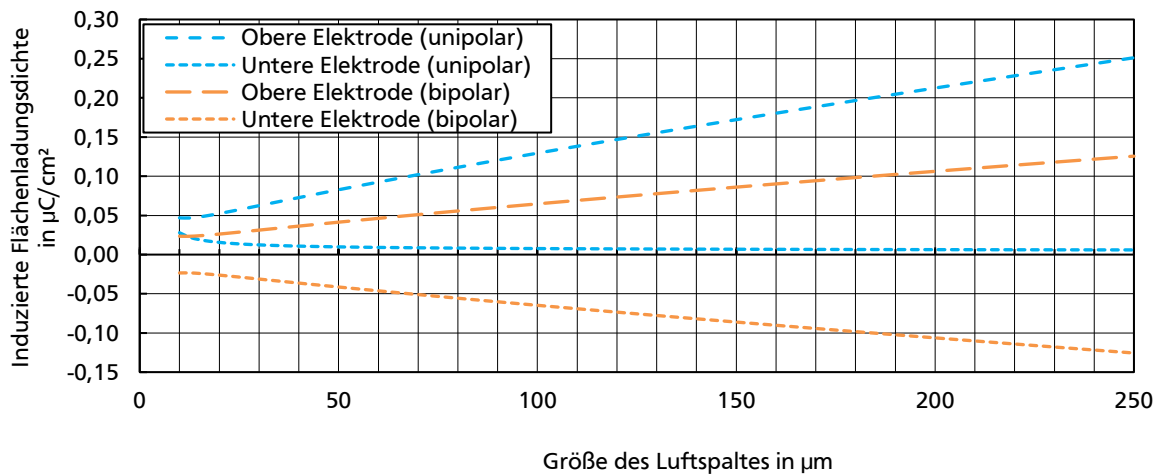


Abbildung 6.23: Vergleich der induzierten Ladung auf den Elektroden zwischen unipolaren (orange) und bipolaren (blau) Piezoelekturen für verschiedene Luftspaltgrößen.

Es zeigt sich, dass es große Unterschiede zwischen beiden Modellsystemen gibt. Während im bipolaren Fall Ladungen unterschiedlicher Polaritäten induziert werden, werden im unipolaren Fall nur Ladungen einer Polarität induziert. Weiterhin ist die gesamte Menge der induzierten Ladung im unipolaren Fall höher, da keine Feldenergie zwischen den zwei Ladungsschwerpunkten im Luftspalt kompensiert wird. Dieser Effekt wird bei kleiner werdenden Luftspalten und bei dickeren Materialien umso stärker sichtbar, da dort mehr Feldenergie im Luftraum gespeichert wird. In Abbildung 6.24 ist das Verhältnis der induzierten Ladungsmenge zwischen beiden Fällen sowie der Betrag für den jeweiligen Fall für unterschiedliche Luftspalte gezeigt:

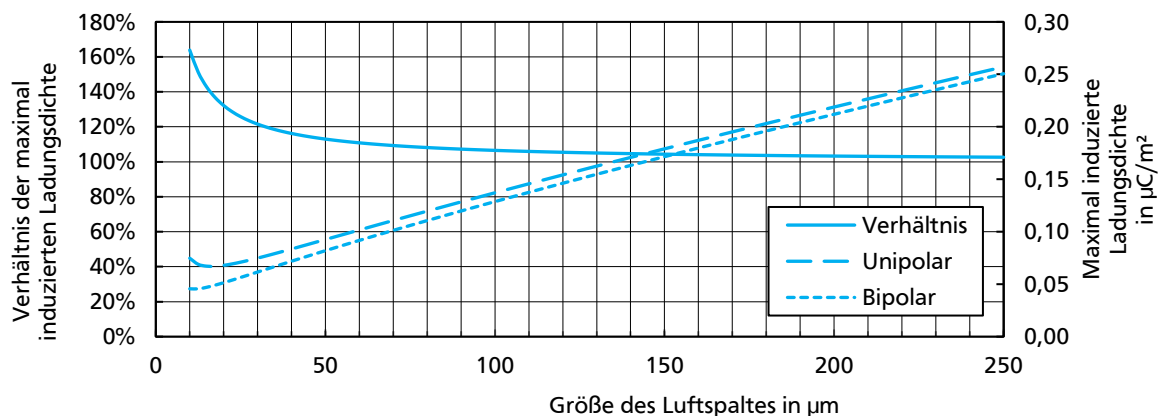


Abbildung 6.24: Verhältnis der induzierten Ladungen auf den Elektroden zwischen unipolarem und bipolarem Fall für verschiedene Luftspaltgrößen (linke Achse) sowie die dazugehörige jeweilige maximale Ladungsdichte (rechte Achse).

Abschließend werden in Abbildung 6.24 noch die d_{33} -Koeffizienten für obige Modellsysteme berechnet. Es zeigt sich, dass die berechneten d_{33} -Koeffizienten für beide Systeme ähnlich sind. Generell ist das elektrische Verhalten im unipolaren Fall zwar besser, allerdings wirkt sich aufgrund der reduzierten Gesamtdicke eine Dickenänderung bei gleicher Kraft weniger stark aus, sodass sich der berechnete piezoelektrische Koeffizient insgesamt kaum verändert. Dies wird besonders deutlich, wenn in Abbildung 6.25 der elektrische und der mechanische Anteil d_{33} -Koeffizienten aufgetragen werden. Für dickere Materialsichten verstärkt sich dieser Trend, sodass der elektrische Anteil zu kleinen Luftspalten hin stärker wächst, aber auch der mechanische Anteil im unipolaren Fall immer geringer wird.

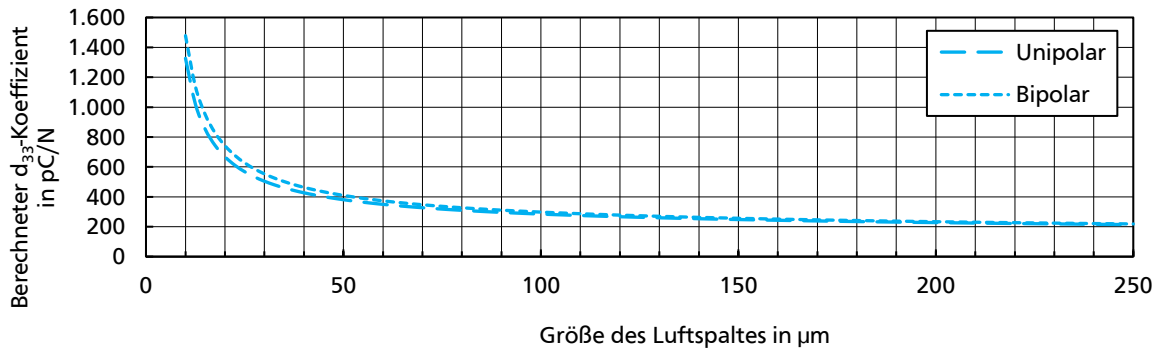


Abbildung 6.25: Vergleich der berechneten d_{33} -Koeffizienten für verschiedene Luftspalte zwischen unipolaren und bipolaren Piezoelekturen.

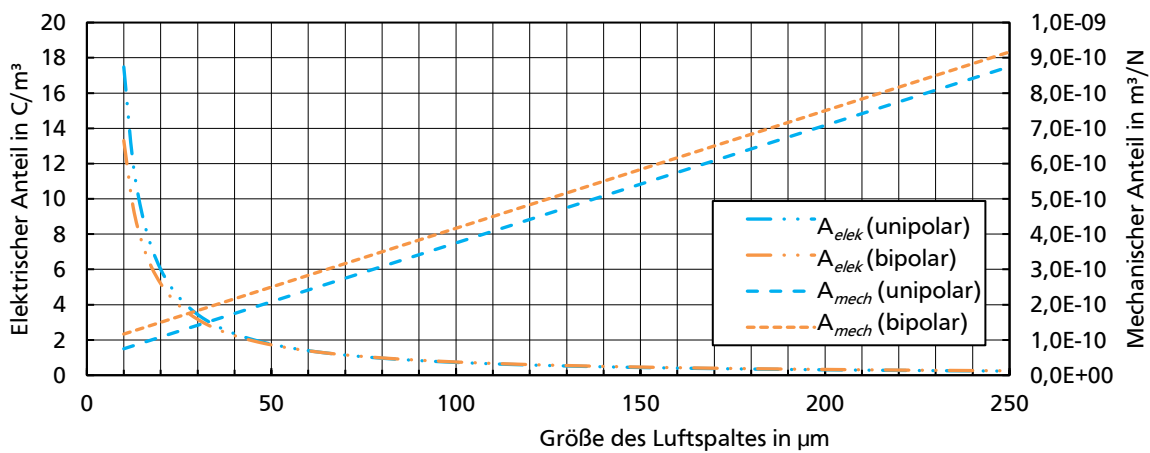


Abbildung 6.26: Vergleich des elektrischen und mechanischen Anteils am berechneten d_{33} -Koeffizienten für verschiedene Luftspaltgrößen für unipolare und bipolare Piezoelekture.

Bei einer anwendungsbezogenen Betrachtung der Modellsysteme, hinsichtlich Ihrer Fähigkeit mit einer nachgelagerten Elektronik zusammenzuarbeiten, muss noch die spezifische elektrische Kapazität betrachtet werden. Für beide Systeme ist es möglich ein passendes elektrisches Ersatzschaltbild mit einer Spannungsquelle und einer luftspaltabhängigen Kapazität zu modellieren [241]. Somit lässt sich gemäß den Gleichungen (6.29) bis (6.31) der Zusammenhang zwischen der Kapazität C der jeweiligen Struktur, ihrem d_{33} -Koeffizienten mit der generierten Gesamtladung Q und der Spannungen U bei einer Kraft F aufstellen:

$$Q = C \cdot U \quad (6.29)$$

$$Q = d_{33} \cdot F \quad (6.30)$$

$$U = \frac{d_{33} \cdot F}{C} \quad (6.31)$$

Aus obigen Gleichungen geht hervor, dass die Spannungen U sowohl bei hohen d_{33} -Koeffizienten als auch bei hohen Kräften große Werte annimmt. Eine hohe Kapazität wirkt diesem Trend entgegen. Um gut mit einer nachgelagerten Schaltung zusammenarbeiten zu können, sind niedrigere Spannungen zu bevorzugen. Da hohe d_{33} -Koeffizienten aber auch für hohe Stromwerte stehen, ist es für Anwendungen besser eine Struktur mit einer hohen Kapazität einzusetzen, wie Gleichung (6.31) zeigt.

In nachfolgender Abbildung 6.27 wird nun die spezifische flächenbezogene Kapazität für unipolare sowie bipolare Modellsysteme luftspaltabhängig berechnet. Die Gesamtkapazität wird dabei als Reihenschaltung einer luftspaltabhängigen Kapazität sowie einer von der Materialdicke abhängigen Kapazität berechnet:

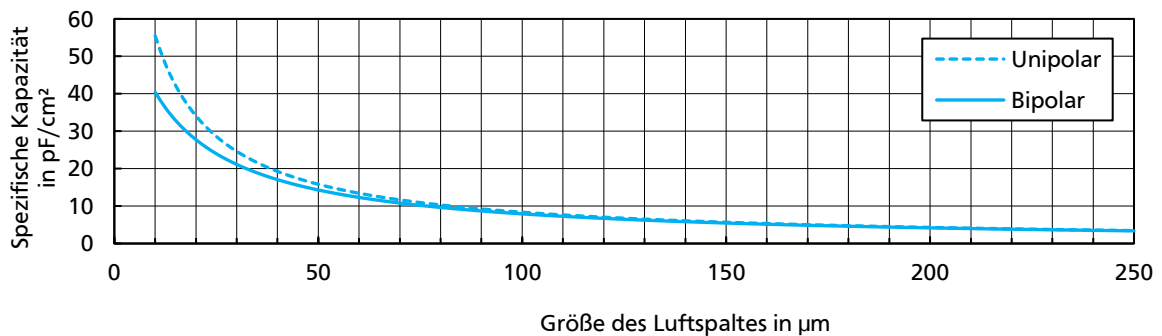


Abbildung 6.27: Vergleich der spezifischen elektrischen Kapazität für verschiedene Luftspaltgrößen von unipolaren und bipolaren Piezoelektreten.

Es zeigt sich, dass das unipolare Modellsystem bei Luftspaltgrößen unterhalb von 100 µm eine höhere Kapazität aufweist. In realen FEP-basierten Piezoelektreten, welche thermogeformte Kavitäten sowie nicht aktive Bereiche besitzen, wirkt sich der Unterschied in der spezifischen Kapazität noch stärker aus, da die Kapazität der nicht aktiven Bereiche durch eine niedrigere Materialdicke deutlich höher ist.

6.4.5 Fazit zur Miniaturisierung von Piezoelektreten

Aus obiger Betrachtung zeigt sich das Potenzial der Miniaturisierung von FEP-basierten Piezoelektreten. Sowohl eine Verbesserung der piezoelektrischen Eigenschaften durch die vertikale Miniaturisierung, die Erhöhung der aktiven Fläche im Zuge der lateralen Miniaturisierung als auch die Anpassung des Frequenzverhaltens sind wichtige Möglichkeiten, die sich daraus ergeben. Wird nur der berechnete d_{33} -Koeffizient betrachtet, so zeigt sich kein großer Unterschied zwischen dem unipolaren und dem bipolaren Aufbau. Allerdings wirkt sich, beispielsweise bei der Wahl von negativen Ladungen in FEP, deren höhere Ladungsstabilität positiv auf die Temperaturstabilität und Lebensdauer und somit auf mögliche Anwendungen aus [263]. Weiterhin besitzen unipolare Piezoelektrete einen Vorteil sofern die volumenbezogene Leistung analysiert wird, da sie bei ähnlichen piezoelektrischen Eigenschaften eine geringe Strukturhöhe besitzen. Beim Einsatz als Energy-Harvester sind sie wegen der höheren spezifischen Kapazität sowie der daraus resultierenden niedrigeren Spannungswerte einfacher an eine Elektronik ankoppelbar.

6.5 Herstellung miniaturisierter Piezoelektrete

Aus den im vorherigen Abschnitt besprochenen Modellsystemen für bipolare und unipolare Piezoelektrete, können drei Thesen abgeleitet werden:

- Piezoelektrete mit miniaturisierten Luftspalten besitzen höhere d_{33} -Koeffizienten
- Die höhere Ladungsstabilität im unipolaren Modellsystem für FEP wirkt sich positiv auf mögliche Anwendungen aus
- Unipolare Piezoelektrete sind leichter an nachfolgende Elektronik anzukoppeln

Somit ist es notwendig einen Herstellungs-Prozess zu entwickeln, der sowohl für kleine Luftspalte als auch für unipolare und bipolare Aufbauten geeignet ist. Da die Mikrostrukturierung von FEP bisher wenig erforscht ist, stellt sie Materialien und Prozesse vor viele Herausforderungen. In diesem Abschnitt werden deshalb zunächst gängige Fertigungstechnologien von Piezoelektreten vorgestellt und deren Vor- und Nachteile, besonders in Hinsicht einer möglichen Miniaturisierung, abgewogen. Anschließend wird eine Technologie zur Herstellung miniaturisierter Piezoelektrete entwickelt und auftretende Probleme, wie beispielsweise das Verschweißen der FEP-Lagen, auf unterschiedliche Arten gelöst. Fokus der Technologie liegt auf FEP-basierten Piezoelektreten, da diese Materialien die besten Aussichten auf industriellen Einsatz zeigen. Hierbei werden nur diese Arbeiten betrachtet, welche FEP als Ladungsspeicherschicht und Hauptmaterial verwenden. Der erarbeitete Prozess kann jedoch auch auf andere Materialien und Anwendungen ausgeweitet werden.

6.5.1 Übersicht möglicher Herstellungsverfahren

Herstellungsverfahren von FEP-basierten Piezoelektreten sind in den letzten Jahren stetig weiterentwickelt worden. Eine chronologische Übersicht aller gängigen Verfahren ist in Tabelle 6.05 zusammengefasst:

Tabelle 6.05: Übersicht der gängigen Verfahren zur Herstellung von Piezoelektreten. Es gibt eine Unterscheidung zwischen Verfahren für unipolare und für bipolare Elektrete.

#	Bipolarer Aufbau	Bemerkung	Quasistatischer d_{33} -Koeffizient in pC/N
01	Altafim et al. 2003 [264]	Shellac zwischen zwei FEP-Folien erzeugt ca. 10 μm große Kavitäten und verklebt beide Folien	bis zu 310
02	Altafim et al. 2005 [229]	FEP-Folien werden bei 200 °C durch ein Vakuum thermogeformt und miteinander verpresst	bis zu 510
03	Altafim et al. 2009 [265]	FEP-Folien werden bei 300 °C um eine lasergeschnittene PTFE-Folie verschweißt	bis zu 160
04	Falconi et al. 2011 [266]	FEP-Folien werden bei RT in einer hydraulischen Presse gepresst und anschließend mit Klebeband verbunden	bis zu 70
05	Zhang et al. 2012 [216]	FEP-Folien werden bei 90 °C in einer hydraulischen Presse gepresst und anschließend bei 290 °C verschweißt	bis zu 3.000
06	Assagra et al. 2015 [267]	FEP-Folien werden verschweißt und mit DI-Wasser gefüllt. Anschließend werden die Folien bei 280 °C thermogeformt	bis zu 400
07	Zhukov et al. 2018 [268]	FEP-Röhren werden bei 270 °C gepresst und an den Seiten verschweißt	bis zu 170

#	Unipolarer Aufbau	Bemerkung	Quasistatischer d_{33} -Koeffizient in pC/N
08	Rychkov et al. 2014 [263]	FEP-Folien werden um eine lasergeschnittene PTFE-Folie thermogeformt und verklebt	bis zu 57
09	Zhang et al. 2018 [241]	FEP-Folien werden thermogeformt und übereinandergelegt	nicht gemessen
10	Zhang et al. 2018 [269]	FEP-Folien werden thermogeformt und verklebt	nicht gemessen

Die unterschiedlichen Herstellungsverfahren sind nicht alle gleichermaßen für die Mikrostrukturierung von FEP-Folien ausgelegt. Deshalb werden nun die einzelnen Verfahren auf Ihre Eignung zur Herstellung von miniaturisierten Piezoelektreten in Tabelle 6.06 untersucht.

Tabelle 6.06: Eignung der gängigen Verfahren zur Herstellung miniaturisierter Piezoelektrete. Die Nummerierung der einzelnen Verfahren entspricht dabei Tabelle 6.05.

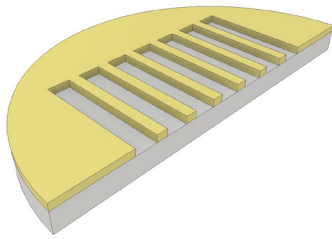
#	Vertikale Miniaturisierung	Laterale Miniaturisierung	Bemerkung
01	Kleine Luftspalte möglich, jedoch nicht exakt einzustellen	Theoretisch möglich, jedoch nicht exakt einzustellen	Erzielte E-Moduln hoch
02	Kleine Luftspalte möglich, jedoch aufwändig		Apparativ sehr aufwändig
03	Kleine Luftspalte exakt möglich	Begrenzt durch den Laser-Prozess	Kastenförmiges Profil nach dem Thermoformen, hohes E-Modul
04	Kleine Luftspalte möglich, jedoch nicht exakt einzustellen	Strukturgrößen durch Fräsen sehr hoch (im mm Bereich)	Verwendung eines Klebefilms erzeugt größere Luftspalte
05	Kleine Luftspalte möglich, jedoch nicht exakt einzustellen	Strukturgrößen durch Fräsen sehr hoch (im mm Bereich)	
06	Kleine Luftspalte möglich, jedoch nicht exakt einzustellen	Strukturgrößen durch Fräsen sehr hoch (im mm Bereich)	
07	Kleine Luftspalte möglich, jedoch aufwändig	Strukturgrößen durch Maße der Röhren begrenzt	Erzielte E-Moduln hoch
08	Kleine Luftspalte exakt möglich	Begrenzt durch den Laser-Prozess	Verwendung eines Klebefilms erzeugt größere Luftspalte
09	Kleine Luftspalte möglich, jedoch nicht exakt einzustellen	Strukturgrößen durch Fräsen sehr hoch (im mm Bereich)	Keine feste Verbindung zur Rückelektrode
10	Kleine Luftspalte möglich, jedoch nicht exakt einzustellen	Strukturgrößen durch Fräsen sehr hoch (im mm Bereich)	Verwendung eines Klebefilms erzeugt größere Luftspalte

Die Prozessanforderungen zur Strukturierung von FEP-basierten Piezoelektreten mit Strukturgrößen im Mikrometerbereich herzustellen, können mit den etablierten Verfahren nicht oder nur unter hohem Kostenaufwand erfüllt werden. Deshalb wird im Folgenden ein Prozess vorgestellt, der es ermöglicht alle Strukturen in den Piezoelektreten mit einer Genauigkeit von einigen Mikrometern herzustellen, um sie so ideal an das jeweilige Einsatzfeld anzupassen.

6.5.2 Prozess zur Herstellung miniaturisierter Piezoelektrete

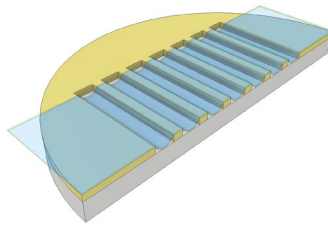
Aus obiger Auswertung ergibt sich, dass ein Verfahren bestehend aus Thermoformen, Verschweißen und anschließendem Aufladen das größte Potenzial für eine Mikrostrukturierung sowie Flexibilität bei der Herstellung bietet. Jedoch stellt sich die Fertigung der Thermoforming-Master durch Fräsen als Engpass heraus, da aufwändige Geometrien sowie sehr kleine Strukturgrößen gar nicht oder nur unter hohem Kostenaufwand herzustellen sind. Deshalb wird im Folgenden ein Prozess entwickelt, der ebenfalls mit einem Thermoforming-Prozess arbeitet, jedoch einen Mikro-System-Technik-basierten Ansatz zur Herstellung der Thermoforming-Master nutzt. Dieser wird mit einem Fotolack, welcher die Möglichkeit bietet, sowohl Strukturhöhe als auch -Form und -Breite in einem Bereich der vertikalen Strukturgrößen von 20 bis 250 μm und bei den lateralen Strukturgrößen von 50 μm bis hin zu mehreren Millimetern frei einzustellen. So ist es möglich, Strukturen mit der Genauigkeit von einigen Mikrometern zu fertigen und dabei das Design der Piezoelektrete zu optimieren. Das Fertigungsverfahren mit einzelnen Prozessschritten sowie Verweisen auf die jeweiligen Unterabschnitte ist nachfolgend dargestellt:

(a) Herstellung Master



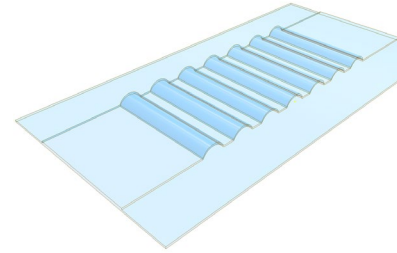
Unterabschnitt 6.5.3

(b) Thermoformen



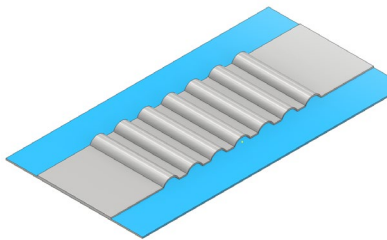
Unterabschnitt 6.5.4

(c) Verschweißen

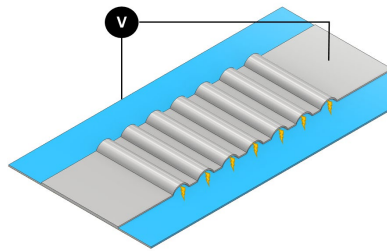


Unterabschnitt 6.5.5

(d) Metallisieren

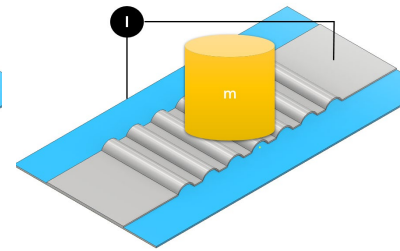


(e) Aufladen



Unterabschnitt 6.5.6

(f) Charakterisierung



Abschnitt 6.6

Abbildung 6.28: Prozess zur Fertigung miniaturisierter Piezoelektrete mit den jeweiligen Einzelschritten. Zunächst wird in (a) ein Master für das Thermoformen hergestellt, auf welchem dann das FEP in (b) strukturiert wird. In (c) werden zwei Folien verschweißt, anschließend in (d) metallisiert um dann in (e) aufgeladen zu werden. Die Charakterisierung der Piezoelektrete erfolgt dann in (f).

6.5.3 Herstellung des Thermoforming-Masters

Für die Herstellung von Thermoforming-Mastern aus Fotolack gibt es mehrere Anforderungen, die der Lack gleichzeitig erfüllen muss. Eine Übersicht dieser Anforderungen, mit Beurteilung verfügbarer Lacktypen, wird in Tabelle 6.07 gezeigt:

Tabelle 6.07: Übersicht der Anforderungen an die Lackschicht [270] [271] [272] [273].

Anforderung	SU-8 100	AZ 40XT	SPR 220-7	P-50100
Lackdicken von 10 bis hin zu 250 μm realisierbar	Erfüllt	Erfüllt	----	----
Aspektverhältnis größer 10	Erfüllt	----	Erfüllt	----
Hervorragende Substrathaftung	Erfüllt	Erfüllt	Erfüllt	Erfüllt
Temperaturbeständig bis 120 $^{\circ}\text{C}$ für das Thermoformen	Erfüllt	Erfüllt	Erfüllt	Erfüllt
Temperaturbeständig bis 280 $^{\circ}\text{C}$ für das Verschweißen	Erfüllt	----	Erfüllt	----

Bereits die ersten beiden Anforderungen schränken die Auswahl an verfügbaren Materialien stark ein, da dieser Bereich an Strukturgrößen nur von Dicklacken abgedeckt wird. Werden zusätzlich die Anforderung an Substrathaftung und Temperaturbeständigkeit mit einbezogen, reduziert sich die Auswahl auf den Negativ-Dicklack SU-8 aus dem Hause Microchem (weitere Daten finden sich in Anhang D). Mit diesem Lack wurden im Rahmen der Arbeit Thermoforming-Master mit unterschiedlichen Größen auf zwei Substraten angefertigt:

- Substrat I: 34x34 mm^2 Größe, 750 μm Dicke, rechteckig, Schott Borofloat Glas
- Substrat II: 100 mm Durchmesser, 750 μm Dicke, Schott Borofloat Glas-Wafer

Um eine optimale Haftung zwischen Fotolack und Substrat zu gewährleisten, wurden alle Substrate anfangs in einem Plasmaofen für 20 min mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Danach wurden die Substrate für 20 min bei 150 °C auf einer Heizplatte dehydriert, um die Oberfläche von Wassermolekülen zu befreien, die die Haftung negativ beeinflussen könnten. Direkt im Anschluss wurde der Adhäsions-Promoter TI-Prime (weitere Daten finden sich in Anhang D) aufgebracht und gemäß Datenblatt verarbeitet. Auf die so präparierten Substrate wurden, je nach Schichtdicke, einige ml SU-8 100 aufgebracht und in einem Rotationsbeschichtungsverfahren auf das Substrat aufgeschleudert. Nach dem Lackauftrag wurde ein sehr langsamer Softbake (SB) durchgeführt, welcher mechanische Spannungen in den Lackschichten minimieren und somit die Substrathaftung optimieren soll. Der SB wurde auf eine Präzisionsheizplatte zunächst für 30 min bei 65 °C und anschließend für 60 min bei 95 °C durchgeführt. Sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen wurde eine Temperaturrampe von max. 3 °C pro Minuten eingestellt. Im Anschluss an den SB wurden die Proben, mit einer zur gewünschten Struktur passenden Fotomaske, bei einer Intensität von 1.200 mJ/cm² bei einer Wellenlänge von 365 nm in einem KLOE UV-KUB 2 belichtet. Nach einer Ruhephase von 20 min wurde ein Post Exposure Bake (PEB) mit den gleichen Parametern wie beim SB durchgeführt. Abschließend wurde der belichtete Fotolack für 4 min unter ständigem Schwenken im Entwickler MR-DEV 600 entwickelt und um eine bessere Kantensteilheit zu erreichen, nochmals 1 min in frischer Entwicklerlösung geschwenkt. Bei niedrigen Schichtdicken können die einzelnen Zeiten verkürzt werden. Eine Prozessbeschreibung zur Herstellung der Thermoforming-Master ist in Tabelle 6.08 zusammengefasst.

Tabelle 6.08: Parameter zum Herstellen von Thermoforming-Mastern auf unterschiedlichen Substraten.

Schritt	Parameter Abkürzungen: Dev = Development, Exp = Exposure, HB = Hard-Bake, PEB = Post-Exposure-Bake, SB = Soft-Bake, SC = Spin-Coating
Vorbehandlung	<ul style="list-style-type: none"> Abblasen mit Stickstoff Sauerstoffplasma: 20 min
Dehydrieren	<ul style="list-style-type: none"> 20 min bei 150 °C
Haftvermittler applizieren (TI-Prime)	<ul style="list-style-type: none"> SC: 30 s bei 3.000 U/min SB: 2 min bei 120 °C
Fotolack strukturieren (SU-8 100)	<ul style="list-style-type: none"> SC: 15 s bei 1.000 U/min zum Verteilen des Lackes, anschließend 30 s bei einer Schichtdicken abhängigen Umdrehungszahl gemäß Abbildung 6.27 SB: 20 min bei 65 °C, 60 min bei 95 °C, Rampe max. 3 °C/min Exp: 1.200 mJ/cm² bei 365 nm, gemessen mit Fotometer Kloe UV-Kub, Dosis auf Substratoberfläche unter Berücksichtigung der Maskentransmission Pause: 20 min ruhen lassen PEB: 20 min bei 65 °C, 60 min bei 95 °C, Rampe max. 3 °C/min Dev: MR-DEV 600 für 4 min, anschließend 1 min in frischem MR-DEV 600
Reinigen	<ul style="list-style-type: none"> Spülen mit Isopropanol Abblasen mit Stickstoff
Ausheizen	<ul style="list-style-type: none"> HB: 60 min bei 150 °C

Da in dieser Arbeit eine Vielzahl an Schichtdicken für die Thermoforming-Master hergestellt wurden, sind substratabhängige Schleuderkurven erstellt worden, um die gewünschte Schichtdicke besser einstellen zu können. Schleuderkurven für Einzelchips (Substrat I) sowie für ganze Wafer (Substrat II) sind in Abbildung 6.29 abgebildet:

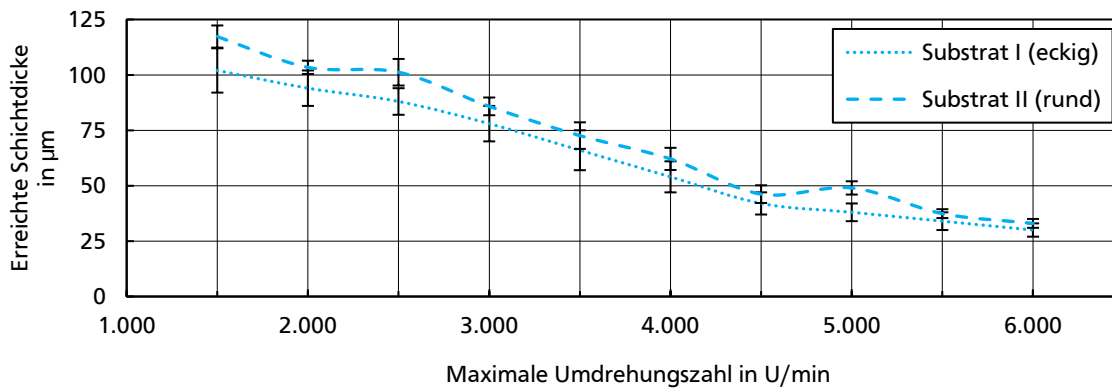


Abbildung 6.29: SU-8 100 Schleuderkurven für Thermoforming-Master auf Substrat I und Substrat II. Die Schichtdicke auf Substrat II ist etwas höher, da zur Benutzung des Wafers größere Lackmengen verwendet werden müssen.

6.5.4 Thermoformen von FEP-Folien

Das Thermoformen von FEP-Folien ist ab Temperaturen von ca. 100 °C möglich und wird durch eine plastische Verformung des Materials ausgelöst [274] [275]. Bei FEP-Rollenware ist die Ausrichtung der Materialien während des Thermoformens entscheidend, da sich die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials richtungsabhängig unterscheiden. So dehnt sich die Folie bei 100 °C in Maschinenrichtung lediglich um ca. 1 %, während die Dehnung in die orthogonale Richtung ca. 4 % beträgt. Der Unterschied beider Ausdehnungskoeffizienten verstärkt sich bei höheren Temperaturen noch, sodass stets darauf geachtet wird, dass die strukturierten Bereiche in Maschinenrichtung liegen.

Das Thermoformen wird bei einer Temperatur von 120 °C mit einem Druck von 2 bar durchgeführt. Zunächst wird eine Lage FEP glatt auf den Master appliziert, auf welche wiederum ein verformbarer Stempel aus Gummi gelegt wird. Diese Struktur wird anschließend in eine Heiß-Presse eingespannt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wird für 10 min Druck auf die Probe gegeben. Danach wird das Heizelement ausgeschaltet und die Probe für weitere 10 min unter gleichbleibendem Druck in der Presse belassen. So soll verhindert werden, dass sich Folien im heißen Zustand wieder verziehen und ihre Form verändern. Alle Folien in dieser Arbeit wurden nach diesem Protokoll strukturiert. In nachfolgender Abbildung 6.30 ist das Temperatur- und Druckprofil an der Folie während des Thermoformens gemessen:

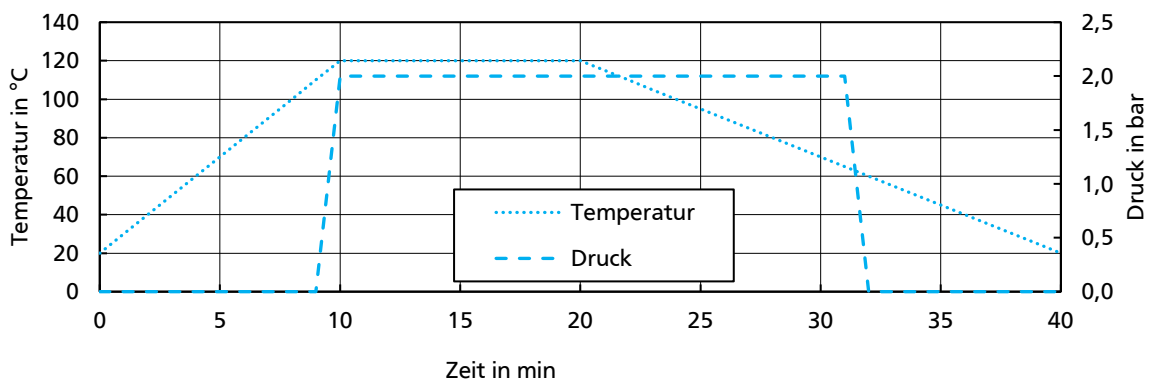


Abbildung 6.30: Temperatur- und Druckprofil während des Thermoformens. Zunächst wird die Probe auf 120 °C aufgeheizt und anschließend für 10 min bei einem Druck von 2 bar gepresst. Danach wird das Heizelement ausgeschaltet und die Probe für weitere 10 min gepresst, sodass sie unter Druck eine Temperatur erreicht, bei der eine Rückverformung nicht möglich ist.

6.5.5 Verschweißen von FEP-Folien

Zum Verbinden von FEP-Folien eignen sich laut Literatur zwei unterschiedliche Ansätze: Kleben oder Heißschweißen, auch Bonden genannt. Während sich beim Kleben durch eine zusätzliche Schicht ein Materialverbund ergibt, wird beim Heißschweißen das Material über seinen Schmelzpunkt erhitzt, sodass sich das Material vermischen und beim Abkühlen wieder verbinden kann. Die notwendige Energie zum Schweißen kann durch verschiedenen Verfahren bereit gestellt werden, sodass es thermisches Bonden, Ultraschall-Bonden [276], chemisches-Bonden [277] und Laser-Bonden [278] gibt. Da eine Klebeverbindung stets mit einer Erhöhung der vertikalen Strukturgrößen verbunden ist [263], wird dieser Ansatz nicht untersucht. Im Folgenden werden drei unterschiedliche Methoden zum Verschweißen von FEP vorgestellt, welche unterschiedliche Vorteile und Implementierungsmöglichkeiten für eine mögliche Massenfertigung von Piezoelektreten bieten.

6.5.5.1 Thermisches Verschweißen

Die einfachste Variante des Bondens von zwei Lagen FEP ist das thermische Bonden. Typischerweise wird dazu zwischen zwei oder mehreren Lagen FEP ein statischer Druck ausgeübt, während die Temperatur über den Schmelzpunkt von FEP, der in etwa bei 280 °C liegt, erhöht wird [274]. Nachteil dieser Methode für den in dieser Arbeit vorgestellten Prozess ist die hohe Temperaturbelastung für die thermogeformten Struktur sowie für den Thermoforming-Master. Experimente zeigten zwar, dass der SU-8-Thermoforming-Master mehrere Bondversuche übersteht, allerdings können Fehler in der Lackstruktur bei mehrmaligen Bonden zu Lackabhebungen vom Glassubstrat führen. Um die Temperaturbelastung für den Master zu reduzieren, wurde der Vorgang zum thermischen Verschweißen für Substrate des Typs II modifiziert. Ausgangspunkt für das thermische Verschweißen ist ein Thermoforming-Master mit einer thermogeformten Lage FEP. Dieser wird auf einer Heizplatte auf ca. 80 °C erhitzt. Im Anschluss daran wird eine zweite Lage FEP glatt appliziert, sodass es außer den thermogeformten Kavitäten keine weiteren Lufteinschlüsse mehr gibt. Parallel dazu wird ein polierter Aluminiumstempel mit einem Durchmesser von 50 mm auf einer Heizplatte auf 295 °C erhitzt. Zum Verschweißen wird der Aluminiumstempel auf die beiden FEP-Lagen für 30 Sekunden bei einem Druck von circa 50 kPa gepresst. Im Anschluss daran wird der Stempel entfernt und beide Lagen sind an den Stellen, an denen sich vorher Stege aus SU-8-Material befanden, verschweißt. Ein schematischer Ablauf dieses Vorgehens ist in Abbildung 6.31 dargestellt:

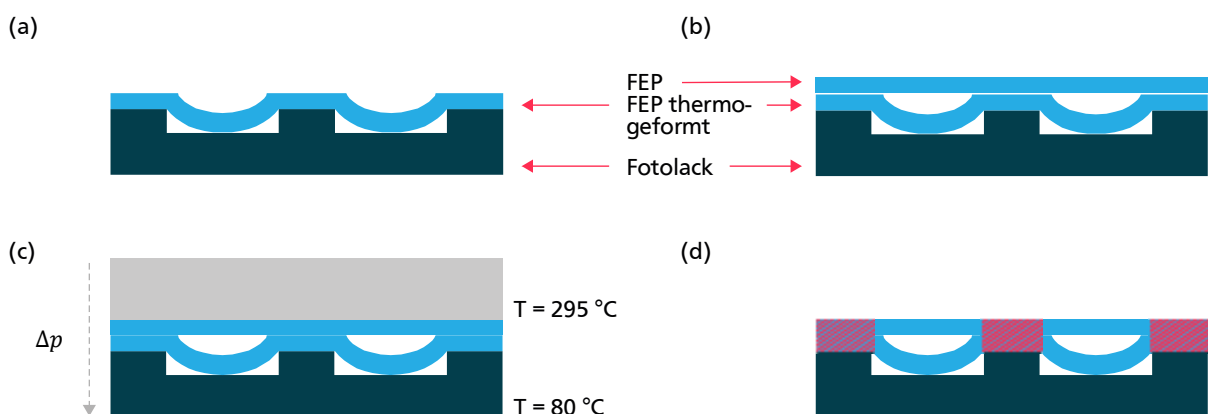


Abbildung 6.31: Schematische Darstellung des thermischen Verschweißens. Nachdem in (a) eine FEP-Folie thermogeformt wurde, wird in (b) eine zweite Folie glatt appliziert. Anschließend wird in (c) die Probe auf 80 °C aufgeheizt und ein Stempel mit einer Temperatur von 295 °C bei einem Druck von $\Delta p = 50\text{ kPa}$ auf die Probe gepresst. In (d) wird der Stempel entfernt und die beiden FEP-Folien sind an den schraffierten Stellen verschweißt.

Auch wenn die Qualität der Bondverbindung dieses Verfahrens sehr gut ist, kann es durch den großen Wärmeeintrag zu Lackabhebungen im Master sowie zur Modifikation der thermogeformten Strukturen kommen. Deshalb wurden zwei alternative Verfahren erarbeitet.

6.5.5.2 Verschweißen mit integrierten Mikro-Heizern

Das physikalische Prinzip eines Mikro-Heizers ist das sogenannte Joule-Heizen, auch Ohmsches Heizen genannt, welches erstmals 1841 von James Prescott Joule untersucht wurde [279]. Ladungsträger, beschleunigt in einem elektrischen Feld, kollidieren in einem Leiter mit den Atomen des Kristallgitters, was zu einer ungerichteten Schwingung des Kristallgitters führt. Die Energie dieser Gitterschwingung auch als Wärme bezeichnet werden und ist proportional zur angelegten Spannung, da die elektrische Energie während des Stromflusses in Wärme umgewandelt wird. Jeder Leiter ist bei Stromfluss von diesem Effekt betroffen, jedoch können mit langen Leiterbahnen und dünnen Metallschichten schnell hohe Widerstandswerte auf kleinen Bereichen erzielt werden, was diese Art Leiter für die Anwendung als Mikro-Heizer bevorzugt. Ein Beispiel solch eines Dünnschicht Mikro-Heizer ist in Abbildung 6.32 dargestellt:

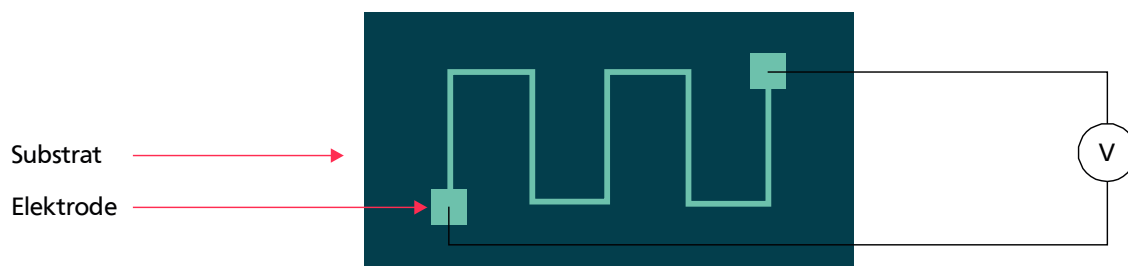


Abbildung 6.32: Schematische Darstellung eines Dünnschicht Mikro-Heizers. Durch einen mäanderförmigen Aufbau und geringe Schichtdicken werden auf einer kleinen Fläche hohe Widerstandswerte erzeugt, was bei der Verwendung als Mikro-Heizer schnell hohe Temperaturen erzeugen kann.

Während des Heizvorgangs, kann die erzeugte thermische Energie über drei Wege abfließen: Wärmeleitung durch das umgebende Material, Konvektion durch die Luft und Konvektion durch Wärmestrahlung, sofern die Temperatur ausreichend hoch ist. Bei niedrigeren Temperaturen unterhalb von 500 °C kommt es hauptsächlich zu Wärmeleitung durch das Material sowie zur Konvektion durch die Luft. Wird einem Material Wärme zugeführt, so kann der Widerstand gegen dieses Aufheizen als totaler thermischer Widerstand θ gemäß (6.32) definiert werden:

$$\theta = \left(\frac{d}{A \cdot \kappa} \right) \quad (6.32)$$

mit

d : Dicke des zu heizenden Materials $[d] = \text{m}$

κ : Thermische Leitfähigkeit des Materials $[\kappa] = \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$

Aus der Analyse von (6.32) ergeben sich mehrere Schlussfolgerungen für das Schweißen von FEP:

- Kleine Flächen sind mit weniger Wärmeeintrag zu schweißen als große Flächen
- Dünne Materialien können schneller geschweißt werden
- Ein lokaler Wärmeeintrag ist besser als ein großflächiger Wärmeeintrag

Somit bietet die Implementierung eines Mikro-Heizers einige Vorteile gegenüber der Erwärmung der kompletten Struktur. Um eine homogene Temperaturverteilung über dem Heizer zu

erzielen, gibt es in der Literatur unterschiedliche Vorschläge zum Design des Heizers, wie z.B. mäanderförmige, kreisförmige, eckige oder leistungskompensierte Heizser [280]. Zusammenfassend können diese Heizser so bewertet werden, dass einfache Designs wie mäanderförmige oder runde Heizser eine starke Inhomogenität in der Temperaturverteilung aufweisen, mit einem Temperaturmaximum in der Mitte der Struktur [281].

Bei der Integration der Mikro-Heizser in den Produktions-Prozess der Piezoelektrete, wurden Experimente mit Substrattyp I durchgeführt. Auf diesen Substraten wurden SU-8 Thermoforming-Master mit einer Strukturhöhe von 75 µm nach dem Protokoll in 6.5.3 erstellt und der Mikro-Heizser auf den Stegen zwischen den für das Thermoforming genutzten Gräben implementiert. Hierfür mussten sowohl Masken für die Thermoforming-Master als auch für die Mikro-Heizser erstellt werden. Um im nächsten Prozessschritt eine optimale Haftung zwischen der Lackschicht und der Metallschicht des Mikro-Heizers zu erzielen, begann die weitere Prozessierung, mit einer Aktivierung der Oberfläche für 5 min in einem Saustoffplasma. Im Anschluss daran wurde zunächst in einem Magnetron-Sputter-Verfahren eine homogene Lage Aluminium auf der kompletten Oberfläche abgeschieden. Dabei wurden innerhalb von 10 min bei einer Leistung von 200 W eine ca. 105 nm Dicke Schicht abgeschieden, deren Schichtdicke mit einem AFM bestimmt wurde. Der spezifische Widerstand dieser Schicht wurde zu $\rho \approx 5,3 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ bestimmt. Nach der Metallisierung wurden ca. 1 µm des Positivlacks AZ701 (weitere Daten finden sich in Anhang D) auf das komplette Substrat aufgeschleudert. Nach einem SB für 60 s bei 100 °C wurde die Struktur mit einer für die jeweilige Struktur passende Maske belichtet, wobei eine Dosis von 225 mJ/cm² bei einer Wellenlänge von 365 nm verwendet wurde. Im Anschluss an einen PEB bei 100 °C für 60 s wurde die Probe für 120 s in einem AZ Entwickler, 1: 1 mit Reinstwasser verdünnt, entwickelt. Abschließend wurde die Probe mit Isopropanol und Wasser gründlich gespült und mit Stickstoff trocken geblasen. Als Resultat waren die metallisierten Gräben sowie die Bereiche auf der Probe, die nicht für den Mikro-Heizser benötigt werden, nicht vom Fotolack bedeckt, wohingegen die Strukturen des Mikro-Heizers mit Lack maskiert waren. Im letzten Schritt wurde das überflüssige Aluminium mit einer Aluminium Ätzlösung bestehend aus (1-5 % HNO₃, 65-75 % H₃PO₄, 5-10 % COOH, verdünnt in Wasser) geätzt. Die angegebenen Ätzrate dieser Lösung beträgt 50 nm/min, sodass nach einer Ätzzeit von 140 s der resultierende Mikro-Heizser auf dem Thermoforming-Master übrig war. Anschließend wurde die Probe für 3 min in reinem AZ-100 Entferner gelegt, um die Maskierung zu entfernen und die fertige Probe mit Reinstwasser, Isopropanol und Stickstoff gründlich gereinigt. Eine Mikroskopaufnahme eines fertig prozessierten Thermoforming-Masters mit integriertem Mikro-Heizser ist in Abbildung 6.33 zu sehen:

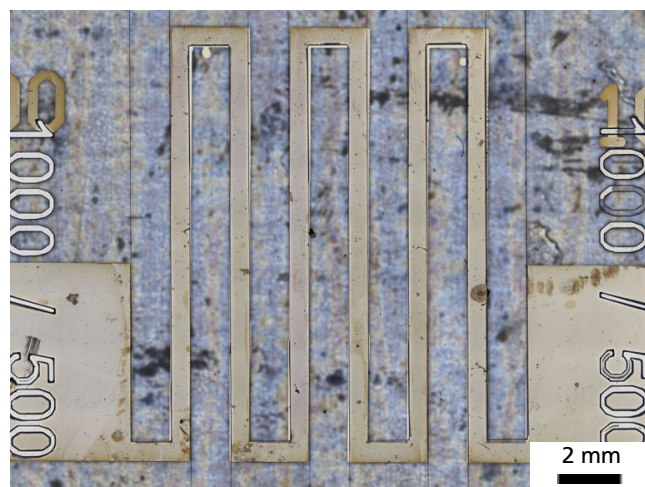


Abbildung 6.33: Mikroskopaufnahme eines fertig prozessierten Thermoforming-Masters mit integriertem Mikro-Heizser. Die Leiterbahn des Heizers verläuft zwischen den Gräben des Thermoforming-Masters und hat an den Rändern größere Kontaktpads.

Mit diesem Prozess wurden zwei unterschiedliche Mikro-Heizer Designs erprobt, die an die jeweiligen Strukturgrößen der Thermoforming-Master angepasst wurden. So entstanden mäanderförmige und kreisförmige Heizer, mit variierenden Leiterbahnlängen und -Breiten. Unter Berücksichtigung des spezifischen Widerstandes wurden die resultierenden Leiterwiderstände mit den berechneten Widerständen verglichen, was in Tabelle 6.09 gezeigt wird.

Tabelle 6.09: Zusammenstellung von Leiterlänge, berechnetem Widerstand und gemessenem Widerstand bei Raumtemperatur für unterschiedliche Leiterbahnbreiten und Designs.

Typ	Leiterbahn-Breite in μm	Leiterbahn-Länge in mm	Widerstand berechnet in Ω	Widerstand gemessen in Ω
Mäander	500	72,5	73,2	76,5
Mäander	250	131,6	265,7	305,2
Mäander	125	261,6	1.056,4	975,2
Kreis	500	54,8	55,3	53,4
Kreis	250	98,8	199,5	208,3

Wie aus Tabelle 6.09 ersichtlich, stimmen die berechneten Werten gut mit den gemessenen Werten überein. Abweichungen sind durch den Kontaktwiderstand bei der Messung als auch durch geringfügige Variationen der Metalldicke, bedingt durch Inhomogenität während der Beschichtungsvorgangs, zu erklären. Die Parameter zur Herstellung der Mikro-Heizer, sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst:

Tabelle 6.10: Parameter zum Herstellen von integrierten Mikro-Heizern auf Thermoforming-Mastern des Substrattyps I.

Schritt	Parameter Abkürzungen: Dev = Development, Exp = Exposure, HB = Hard-Bake, PEB = Post-Exposure-Bake, SB = Soft-Bake, SC = Spin-Coating, Rem = Remove
Vorbehandlung	<ul style="list-style-type: none"> Sauerstoffplasma: 5 min bei 100 % Sauerstoff zur Aktivierung der Lackoberfläche
Metallisierung (Aluminium)	<ul style="list-style-type: none"> Magnetron-DC-Sputtern: 200 W für 10 min, resultierende Schichtdicke von ca. 105 nm mit AFM vermessen
Fotolack strukturieren (AZ 701)	Protokoll für Schichtdicke von ca. 1.000 nm <ul style="list-style-type: none"> SC: 10 s bei 1.000 U/min zum Verteilen des Lackes, anschließend 30 s bei 3.000 U/min SB: 60 s bei 100 °C Exp: 225 mJ/cm² bei 365 nm, gemessen mit Fotometer Kloe UV-Kub, Dosis auf Substratoberfläche unter Berücksichtigung der Maskentransmission PEB: 60 s bei 100 °C Dev: 120 s in AZ Developer 1: 1 mit DI-Wasser verdünnt
Ätzen	<ul style="list-style-type: none"> Aluminiumätze: 140 s im Becherglas mit (1-5 % HNO₃, 65-75 % H₃PO₄, 5-10 % COOH, verdünnt in Wasser) Spülen mit Isopropanol Abblasen mit Stickstoff
Fotolack entfernen	<ul style="list-style-type: none"> Rem: 3 min im Becherglas mit AZ 100 Remover
Reinigen	<ul style="list-style-type: none"> Spülen mit Isopropanol Abblasen mit Stickstoff

Zum eigentlichen Bonding wurden zwei FEP-Folien auf die Oberseite des Heizers gelegt und mit einer statischen Kraft von 50 kPa beschwert, was einen guten mechanischen Kontakt zwischen beiden Folien garantierte. Abhängig vom Heizer Design und dem daraus resultierenden Widerstand, wurden unterschiedliche Spannungen für eine Dauer von 30 s an den Mikro-Heizer angelegt. Exemplarisch ist in Abbildung 6.34 das Ergebnis eines Bondings gezeigt, welches mit einem runden Design auf 500 μm breiten Stegen mit einer Spannung von 15 V durchgeführt wurde. Die verschweißten Bereiche sind durch andere Transmissionseigenschaften des Materials zu erkennen.

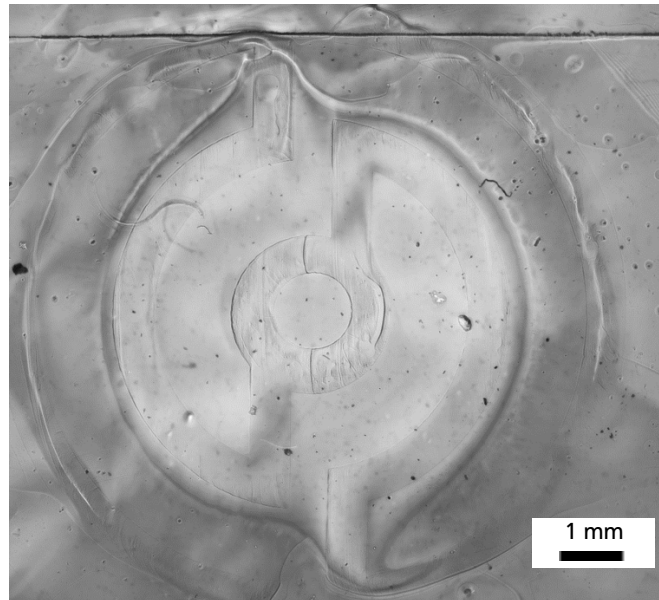


Abbildung 6.34: Mikroskopaufnahme zweier lokal verschweißter FEP-Folien. Die verschweißten Bereiche sind durch die unterschiedlichen Transmissionseigenschaften von den unverschweißten Bereichen klar zu unterscheiden.

Zusammenfassend stellt das Bonden mit integrierten Mikro-Heizern eine effiziente Methode des Bondings kleinerer Proben dar. Größere Strukturen, wie sie mit Substrattyp II hergestellt werden können, stellen höheren Aufwand an die Prozessierung und die benötigten Spannungsquellen. Für den vorgestellten Prozess eignet sich diese gezielte Methode besser als konventionelles thermisches Bonden. Weitere Arbeiten könnten die Temperaturverteilung durch ein besseres Design sowie durch angepasste Metallbreiten in den äußeren Bereichen optimieren, sodass das Bonding-Ergebnis homogener ausfällt. Hierfür müssten jedoch weiterreichende Simulationen mit COMSOL [282] oder anderen Finite-Elemente Programmen durchgeführt werden.

6.5.5.3 Verschweißen mit Piko-Sekunden-Laser

Auch wenn das Bonden mit Mikro-Heizern gute Ergebnisse liefert, gestaltet sich die Umsetzung auf größeren Substraten des Typs II als schwierig. Deshalb wurde eine weitere Methode zum großflächigen Bonden auf Basis eines Lasers entwickelt. Aus der Literatur ist nur ein Ansatz zum Laser-Bonden von FEP in Piezoelekturen bekannt. Fang et al. durchschossen dabei mit einem Infrarotlaser mehrere Lagen FEP, wodurch Löcher im Material mit Größen im Millimeterbereich entstanden. An den Rändern dieser Löcher wurden die FEP-Lagen gebondet [278]. Als Nachteil dieses Prozesses stellen sich die minimalen Strukturgröße im Bereich weniger Millimeter und die Zerstörung des Materials selbst während des Bonding-Vorgangs heraus. Um diese Nachteile zu umgehen und um einen schnellen und flexiblen Bond-Prozess zu etablieren, wurde

ein Laser-Bonding-Prozess unter Zuhilfenahme eines Piko-Sekunden-Lasers erarbeitet, der sowohl deutlich kleinere Bondnähte erlaubt als auch materialschonender ist.

Laser-Bonding mit einem Ultra-Kurz-Puls (UKP) Laser wird durch eine Ansammlung von Hitze an der Grenzschicht zwischen zwei zu bondenden Materialien initiiert, die auf eine nichtlineare Absorption von sehr kurzen, gepulsten Laserstrahlen zurückgeht [283]. Dieses Verfahren kann an einer Vielzahl möglicher Bond-Materialien von Glas [284] bis hin zu Polymeren [285] Anwendung finden. In dieser Arbeit wurde ein Pharos 10 600 UKP Laser von Light Conversion mit einer Wellenlänge von 1.028 nm und einer einstellbaren Pulsdauer von 220 fs bis 15 ps sowie einer variablen Wiederholfrequenz von bis zu 610 kHz verwendet. Der Durchmesser des Laserstrahls von 3,7 mm wurde zur Positionierung mit einem Rothor AR 800 Galvanometer-Scanner und einer telezentrischen f-theta Linse mit einer fokalen Länge von 100 mm zu einem finalen Fokuspunkt von 35 μm Durchmesser gebündelt, der frei über die Probe gerastert werden kann. Die Probenhöhe sowie die Ausrichtung in x- und y-Richtung kann über einen lineare x-y-z Verfahrenheit angepasst werden. Ein schematischer Aufbau wird in Abbildung 6.35 gezeigt:

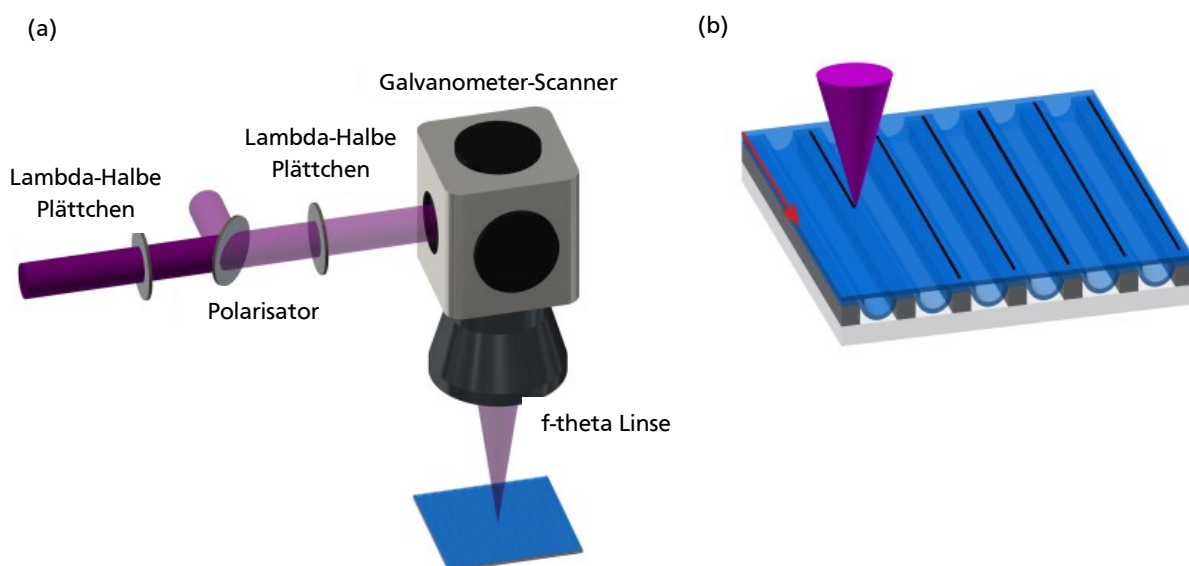


Abbildung 6.35: (a) Schematische Abbildung des Laser-Bonding-Aufbaus mit (b) schematischer Darstellung des eigentlichen Bond-Prozesses für strukturierte FEP-Folien.

Beim Bonding werden zwei glatte FEP-Folien auf einem SU-8 Thermoforming-Master appliziert, der auf Typ I oder Typ II Substraten gefertigt werden kann. Wird der Laserstrahl nun über das Material gerastert, kommt es durch die höhere Absorption im SU-8 zu einer lokalen Ablation des Fotolacks, verbunden mit einer starken Hitzeentwicklung, die das FEP zunächst aufschmilzt und beim Erkalten verschweißt. Die besten Parameter für das Schweißen sind in Tabelle 6.09 zusammengefasst. Zu hohe Laserleistungen erzeugen eine Schädigung des Materials, zu niedrige führen nicht zu einem Aufschmelzen.

Optische Aufnahmen von zwei verschweißten Lagen im Hell- und Dunkelfeld sind in Abbildung 6.36 dargestellt. In Abbildung 6.36 (a) ist deutlich zu sehen, dass die Bondverbindung einen Schweißpunkt erzeugt, der durch beide Lagen FEP geht. Thermogeformte Strukturen in der zweiten FEP-Lage werden durch den Prozess nicht beeinträchtigt. Als minimale Bondgröße kann aus Abbildung 6.36 (b) ein Wert von ca. 40 μm angenommen werden, was in guter Übereinstimmung mit der minimalen Fokusgröße des Lasers ist. Größere und breitere Verbindungen können dadurch erzeugt werden, dass mehrere Linien nebeneinander abgerastert werden.

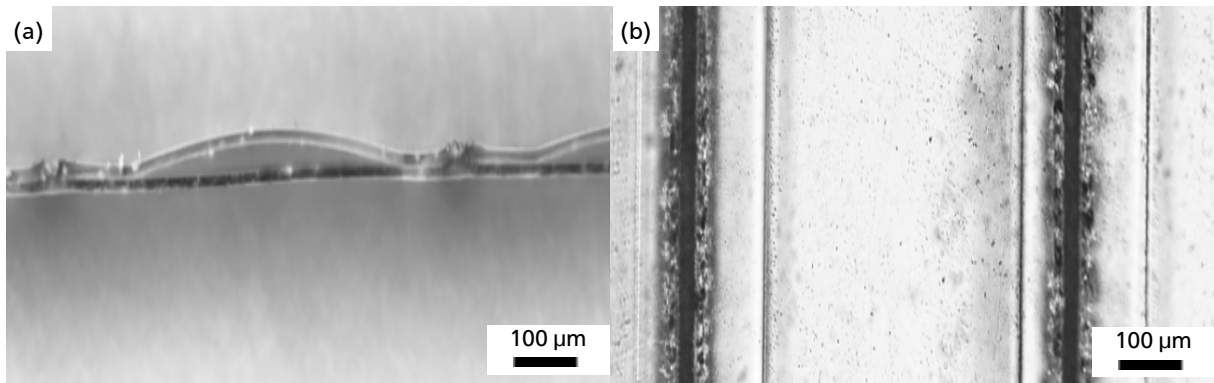


Abbildung 6.36: (a) Hellfeld Querschnitt-Mikroskopaufnahme durch zwei gebundene Lagen FEP gemäß Abbildung 6.34. (b) Dunkelfeld Auflicht-Mikroskopaufnahme einer Bondnaht.

Zusätzlich zum Bonden, kann der Prozess auch dazu genutzt werden, um mehrere Lagen FEP zu schneiden oder aber gezielt Metall von einer metallisierten Lage FEP zu entfernen. Beispielhafte Ergebnisse für das lokale Entfernen bzw. Strukturieren einer metallisierten FEP-Folie ist in Abbildung 6.37 dargestellt:

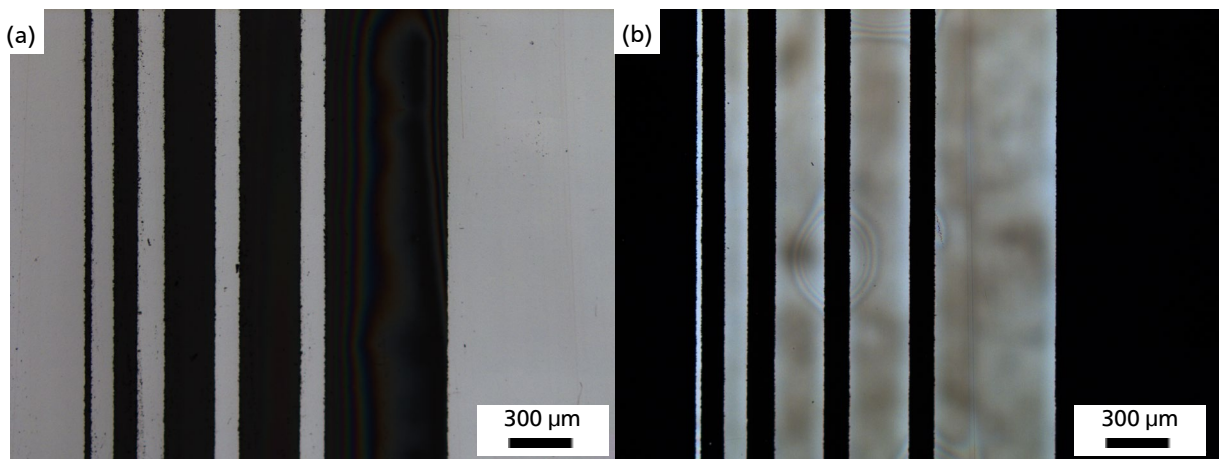


Abbildung 6.37: (a) Hell-Feld-Aufnahme und (b) Dunkel-Feld-Aufnahme der lokalen Entfernung von ca. 150 nm Chrom auf einer FEP-Lage. Zu sehen sind unterschiedliche Strukturbreiten von ca. 25 µm bis hin zu einer Breite von ca. 250 µm. Durch Aneinanderreihen mehrerer Laserbahnen lassen sich beliebig breite und komplexe Muster erzeugen.

Die verwendeten Parameter für lokales Bonden, Schneiden von einer oder mehreren Folien sowie das Entfernen der Metallschicht sind in nachfolgender Tabelle 6.11 zusammengefasst.

Tabelle 6.11: Parameter für unterschiedliche Prozesse, die mit dem Einsatz eines UKP-Lasers mit einem Galvanometer-Scanner und einer Wellenlänge von 1.028 nm erzielt werden können. Die hier beschriebenen Parameter beziehen sich auf 12,5 µm dicke FEP-Folien. Als Grundeinstellung wurde bei allen Aufgaben eine Wiederholrate von 100 kHz sowie eine Pulsdauer von 230 fs gewählt.

Aufgabe	Leistung in mW	Geschwindigkeit in mm/s	Defokus in mm	Wiederholungen
Lokales Bonden von zwei Folien	680	10	0	1
Schneiden einer/mehrerer Folien	7.000	2.500	0	10
Lokales Entfernen der Metallschicht	2.230	900	1	1

6.5.5.4 Vergleich der Verfahren zum Verschweißen von FEP

Zur Evaluation der Qualität der erzeugten Bond-Verbindungen durch Mikro-Heizer und UKP-Laser wurden Zugversuche an den Strukturen durchgeführt. Zunächst wurde ein klassischer Zugversuch an einer einzelnen Lage FEP durchgeführt und im Anschluss ein T-Zugversuch, der die Schweißnaht charakterisieren soll. Hierfür wurden zwei Typen an Proben hergestellt:

- 1 cm breite und 10 cm lange Streifen einer 12,5 µm dicken FEP-Folie
- 1 cm breite und 5 cm lange Streifen von zwei gebondeten FEP-Folien mit mehreren Bondnähten

Während die Zugversuche an einer Lage FEP eine maximale Zugfestigkeit von ca. 5 N lieferten, war die Zugfestigkeit der gebondeten Nähte parameterabhängig. Die mit den Mikro-Heizer geschweißten Proben, konnten eine durchschnittliche Zugfestigkeit je Naht von $3,25 \text{ N} \pm 1,2 \text{ N}$ erreichen, wobei die hohe Standardabweichung durch die nicht homogene Temperaturverteilung über dem Heizer zu erklären ist. So hatten die Nähte in der Mitte eine Belastbarkeit Nahe der einer einzelnen Folie, wohingegen die Bondverbindungen zum Rand hin schlechter wurden. Das beste Ergebnis bei den Laser-gebondeten Nähten lieferte eine Laserleistung von 680 mW in Kombination mit den Parametern aus Tabelle 6.11. Hierbei konnte eine mittlere Festigkeit je Naht von $1,25 \text{ N} \pm 0,1 \text{ N}$ festgestellt werden. Niedrigere Leistungen unter 500 mW führten nicht zu einer Verschweißung der Lagen, Leistungen ab 750 mW führten zu einem teilweisen Durchtrennen der beiden FEP-Lagen.

Es zeigt sich, dass die Methode des Heißschweißens mit Mikro-Heizern die stärkeren Bondverbindungen erzeugt. Allerdings ist speziell für großflächige Strukturen, bei denen es um eine schnelle Bondverbindung geht, der Laser-Bonding Ansatz zu bevorzugen, da dessen Verbindungen zwar schwächer, für eine Anwendung aber ausreichend sind. Thermisches Bonden ist aufgrund der Modifikation der thermogeformten Strukturen der schlechteste der vorgestellten Prozesse, da zur Untersuchung der Piezoelektrete homogene Strukturen zu bevorzugen sind.

6.5.6 Aufladen der Piezoelektrete

Um den strukturierten Materialien ein piezoelektrisches Verhalten zu verleihen, müssen noch elektrische Ladungen in den FEP-Schichten eingebracht werden. Für FEP-basierte Piezoelektrete bieten sich zwei Methoden zum Aufladen an [210]:

- Corona-Aufladen: durch ein hohes elektrisches Feld unterhalb der Corona Nadel kommt es in der Kavität zu einem elektrischen Durchbruch. Alternativ können auch einzelne Lagen FEP erst strukturiert und dann aufgeladen werden.
- Kontakt-Aufladen: durch eine Spannung von mehreren kV zwischen beiden Elektroden entsteht ein elektrischer Durchbruch in der Kavität.

Für das Kontaktaufladen wird meist eine Sägezahnspannung unterschiedlicher Höhe und, je nach gewünschter Ausrichtung der elektrischen Pole, unterschiedlicher Polarität zwischen zwei Elektroden angelegt. Abhängig davon, ob ein bipolarer oder ein unipolarer Aufbau erzeugt werden soll, gibt es eine unterschiedliche Anordnung der Kontaktierung, was in Abbildung 6.38 dargestellt ist. Um sicherzustellen, dass die Aufladung auch stets bis zum für diesen Spannungswert maximalen Oberflächenpotenzial durchgeführt wird, erfolgt die Aufladung meist mit mehreren Perioden der Sägezahnspannung, wobei die Höhe der angelegten Spannung dem doppelten Wert der Durchbruchspannung für die jeweilige Strukturhöhe entspricht [261].

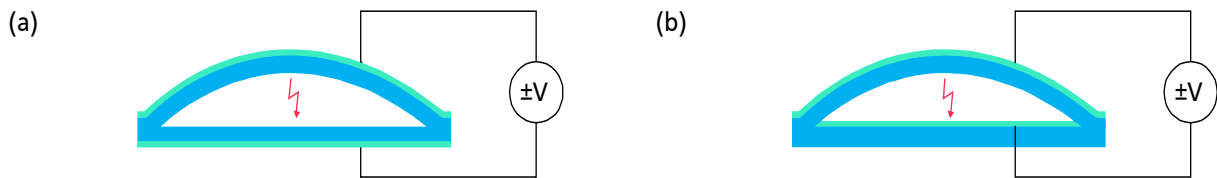


Abbildung 6.38: Elektrodenanordnung und Kontaktierung für (a) bipolaren und (b) unipolaren Aufbau.

Da es beim Thermoformen der Folien zu einer nicht homogenen Materialverdünnung kommen kann, können dort in Folge der relativ hohen Spannungen beim Kontakt-Aufladen auch leichter elektrische Durchbrüche im Material entstehen. Dies führt aufgrund der dort herrschenden sehr hohen Stromdichten zu einer lokalen Zerstörung der Probe aufgrund des hohen Stromflusses. Deshalb werden für die Proben in Abschnitt 6.6 die Corona-Aufladung verwendet.

6.5.7 Prozess zur Fertigung bipolarer Piezoelektrete

Der Herstellungs-Prozess für bipolare Piezoelektrete mit seinen einzelnen Prozessschritten ist schematisch in Abbildung 6.39 dargestellt:

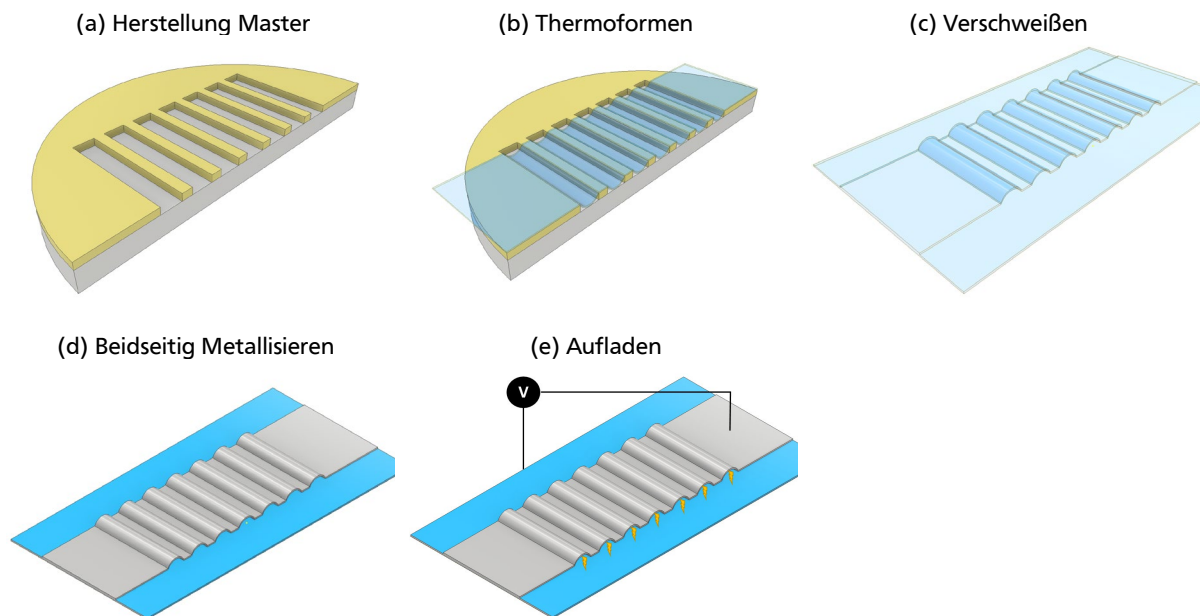


Abbildung 6.39: Prozess zur Fertigung bipolarer Piezoelektrete. Zunächst wird in (a) je nach zu erzielender Strukturhöhe- und -breite ein passender Thermoforming-Master hergestellt. In (b) folgt anschließend die Applikation und das Thermoformen einer Lage FEP. Danach wird in (c) eine zweite Lage appliziert und in einem geeigneten Verfahren mit der ersten Folie verschweißt. Nun kann in (d) eine beidseitige Metallisierung von 60 – 100 nm in einem Sputter-Prozess aufgetragen werden. In (e) folgt abschließend das Aufladen des Piezoelektreten.

6.5.8 Prozess zur Fertigung unipolarer Piezoelektrete

Der Prozess zur Fertigung unipolarer Piezoelektrete ist bis auf die Metallisierung der Rückelektrode gleich wie der in 6.5.7 beschriebene. Um einen unipolaren Charakter zu erhalten, wird die Metallisierung der Rückelektrode entweder durch Laserstrukturierung oder durch eine Schattenmaske erzeugt. Dieser Fertigungs-Prozess ist in Abbildung 6.40 dargestellt:

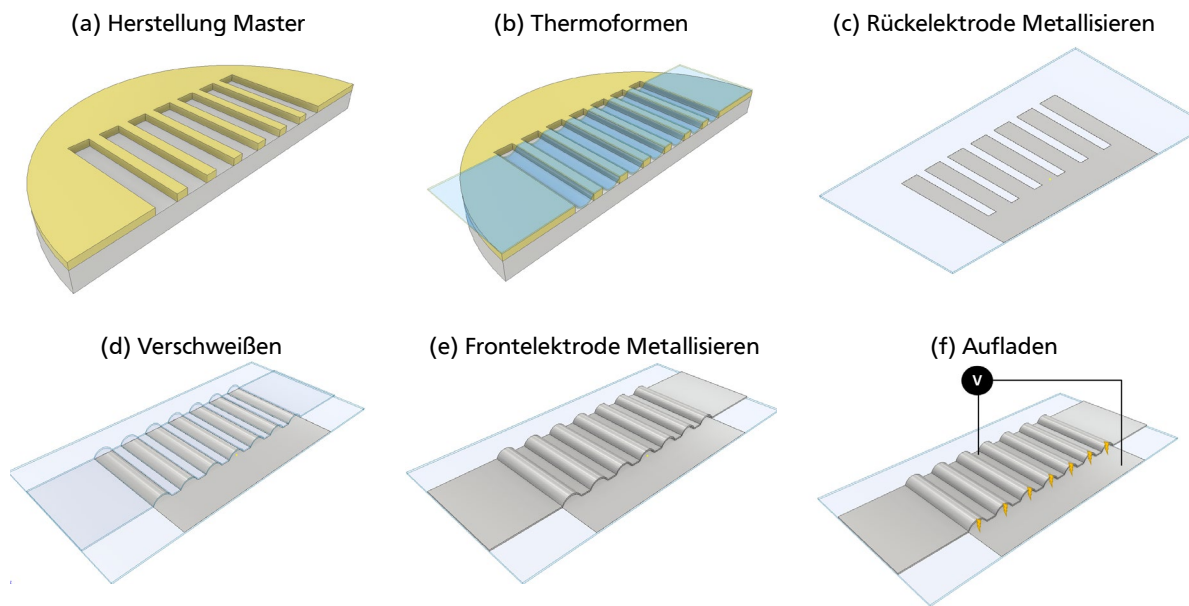


Abbildung 6.40: Prozess zur Fertigung unipolarer Piezoelektrete. Zunächst wird in (a), ein Thermoforming-Master mit gewünschte Strukturhöhe und -breite hergestellt. In (b) folgt anschließend die Applikation und das Thermoformen einer Lage FEP. Danach wird in (c) eine weitere Lage FEP in einem Sputter-Prozess eine Metallisierung von 60 – 100 nm aufgebracht, wobei deren Struktur entweder durch eine Schattenmaske oder durch Laserstrukturierung erzeugt wird. Nun kann in (d) die Applikation der eben metallisierte Folie auf die bereits thermogeformte Folie erfolgen, welche dann in einem der oben genannten Verfahren verschweißt wird. Anschließend wird in (e) die vordere Elektrode ebenfalls durch einen Sputter-Prozess aufgetragen. In (f) folgt abschließend das Aufladen des Piezoelektreten.

6.5.9 Fazit zum Herstellungsverfahren miniaturisierter Piezoelektrete

In diesem Abschnitt wurden Methoden entwickelt um reproduzierbar Piezoelektrete mit vertikalen Strukturgrößen zwischen 25 und 250 μm sowie lateralen Strukturgrößen zwischen 25 μm und mehreren Millimetern herzustellen. Je nachdem ob klein- oder großflächige Piezoelektrete hergestellt werden sollen, lassen sich unterschiedliche Verfahren einsetzen, die Probengrößen von wenigen cm^2 bis hin zu über 50 cm^2 erlauben. Weiterhin eignet sich diese Methode, sowohl für einen unipolaren als auch für einen bipolaren Aufbau der Piezoelektrete. Die Erzeugung von mehreren unterschiedlichen Strukturbreiten zur Einstellung der Resonanzfrequenz sowie eine Veränderung des Designs von parallelen zu konzentrischen Kavitäten ist durch das Design anderer Fotomasken realisierbar. Zusätzlich lassen sich über die gezielte Laserstrukturierung der Elektroden auch segmentierte Piezoelektrete für Sensoranwendungen herstellen.

6.6 Charakterisierung miniaturisierter Piezoelektrete

Im Anschluss an die Entwicklung der Technologie folgt in diesem Abschnitt die Herstellung und Charakterisierung der miniaturisierten Piezoelektrete, wobei der Fokus aufgrund der in Abschnitt 6.4 genannten Vorzüge auf dem unipolaren Aufbau liegt. Da der Herstellungs-Prozess aller Piezoelektrete gleich ist, wird bei der Probencharakterisierung nur auf Strukturgrößen sowie Aufladeparameter hingewiesen. Nach einem Abschnitt zur Eingliederung der Versuchsreihen, Erklärung des Probenlayouts sowie des Charakterisierungsaufbau folgt zunächst die optische und taktile Charakterisierung. Anschließend werden Messungen der elektrischen Ka-

pazität durchgeführt und durch einen Vergleich mit den berechneten Kapazitätswerten Rückschlüsse auf die jeweiligen Strukturen gezogen. Zum Ende des Abschnittes erfolgt die dynamische Bestimmung der Ladungssensitivität bzw. der piezoelektrischen d_{33} -Koeffizienten.

6.6.1 Versuchsreihen, Probenlayout und Charakterisierungsaufbau

Um die in Abschnitt 6.4 prognostizierten Eigenschaften während der Miniaturisierung experimentell zu verifizieren erfolgte eine Aufteilung in drei Versuchsreihen:

- Versuchsreihe (I) - Laterale Miniaturisierung: diese Versuchsreihe zeigt die Auswirkung einer Reduktion der Strukturbreiten w_a von ca. 1.000 μm bis hin zu ca. 300 μm
- Versuchsreihe (II) - Vertikale Miniaturisierung: diese Versuchsreihe zeigt die Auswirkung einer Reduktion der Strukturhöhen s_2 von ca. 90 μm bis hin zu ca. 30 μm
- Versuchsreihe (III) - Erhöhung der aktiven Fläche: diese Versuchsreihe zeigt die Auswirkung der Erhöhung der aktiven Fläche α durch kleinere Zwischenräume von ca. 67 % (2/3) auf ca. 91 % (10/11)

Da die Bonding-Prozesse mit ihrem hohen Temperatureintrag von über 280 °C teilweise zu Modifikationen der thermogeformten Strukturen führen, erfolgte eine Anpassung des Probenlayouts für die Charakterisierung. Dies ermöglichte eine Charakterisierung der Proben, ohne einen Bonding-Vorgang zu verwenden, was eine sehr hohe Homogenität der erzeugten Strukturen zur Folge hat. Auf einem 100 mm Quarzglaswafer wurde in einem PVD-Prozess zunächst eine ca. 150 nm Dicke Schicht Chrom als $2 \times 2 \text{ cm}^2$ Rückelektrode mit Anschlusskontakten in einem Schattenmasken-Prozess aufgebracht. Parallel dazu wurde eine thermogeformte FEP-Folie ebenso über einen Schattenmasken-Prozess mit einer passenden Chrom-Frontelektrode versehen. Chrom stellt als Metallisierung einen guten Kompromiss zwischen Haftung auf FEP und elektrischer Leitfähigkeit dar [286]. Nach dem Corona-Aufladen der nicht metallisierten Seite der FEP-Folie wurde diese passgenau auf das Substrat aufgebracht und mit Hilfe von Kupferklebeband leitfähig mit einem zweiten Anschlusspad verbunden. Unebenheiten in der Folie, welche durch das Ausrichten entstehen können, wurden durch einen statischen Druck mit Hilfe eines $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen Glasstückes mit einer Masse von ca. 1 Gramm beseitigt. Ein schematischer Querschnitt einer solchen Probe ist in Abbildung 6.41 gezeigt:

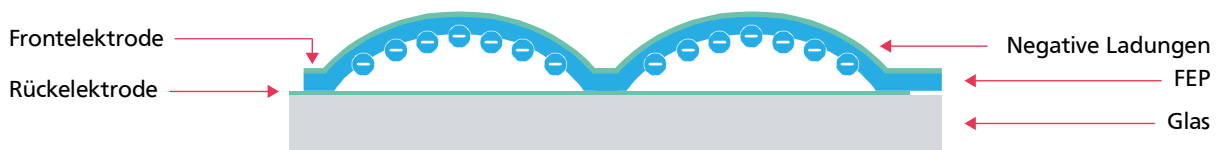


Abbildung 6.41: Schematischer Querschnitt der präparierten Proben. Eine thermogeformte Lage FEP, welche mithilfe einer Corona-Anlage aufgeladen wurde, ist über der Rückelektrode aufgebracht.

Die Charakterisierung der so hergestellten Proben erfolgte mit unterschiedlichen Verfahren:

- Taktile Messungen: mit einem Bruker DEKTAK XT wurden taktil Höhe und Breite der Thermoforming-Master sowie die Struktur der thermogeformten FEP-Folien bestimmt.
- Elektrische Messungen: mit einem HAMEG TH2812 LCR-Meter wurde die elektrische Kapazität der Proben bei unterschiedlicher mechanischer Belastung gemessen.
- Piezoelektrische Messungen: mit einem Crystal Instruments Spider 81B Vibration-Controller mit integriertem Ladungsverstärker wurden die dynamischen Ladungssensitivitäten bzw. die d_{33} -Koeffizienten gemessen.

- Leistungs-Messung: mit einem Spider 81B wurde die an einem angepassten Lastwiderstand erzeugte Leistung gemessen und zu Kontrollzwecken Leuchtdioden betrieben.

Weitere Verfahren, wie beispielsweise quasistatische Messung des d_{33} -Koeffizienten [287] oder dielektrische Resonanzspektroskopie zur Bestimmung des Youngschen Moduls [206], wurden in dieser Arbeit nicht verwendet.

Die mechanische Anregung bei der Bestimmung der dynamischen Ladungssensitivität erfolgte mit einem elektrodynamischen Vibrationsgenerator des Typ K2007E01 des Herstellers Modalshop. Über einen rückgekoppelten Beschleunigungssensor konnte mit Hilfe des Spider 81B, unabhängig von der gewählten Masse, eine Sinus-Schwingung mit einstellbarer Frequenz und konstanter Beschleunigung erzeugt werden. So ist gewährleistet, dass die Probe bei allen Frequenzen eine reelle Schwingung erfährt, die sich zwischen maximaler Belastung und kompletter Entlastung bewegt. Die dabei generierte Ladung wurde mit dem integrierten Ladungsverstärker gemessen, wobei als Ausgangssignal des Ladungsverstärkers der Scheitelwert Q_{Peak} des ebenfalls sinusförmigen Ladungssignals detektiert wird. Aus diesem Signal lässt sich anschließend der Effektivwert der generierten Ladung Q_{RMS} berechnen. Die jeweiligen Versuchsaufbauten sind schematisch in Abbildung 6.42 dargestellt.

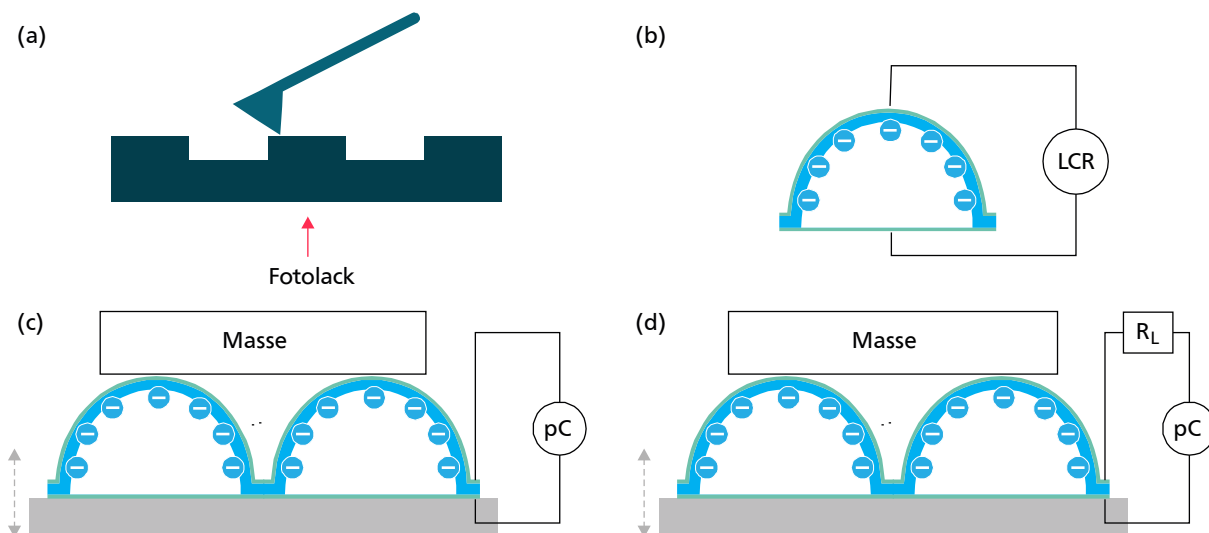


Abbildung 6.42: Schematische Darstellungen der jeweiligen Versuchsaufbauten. (a) zeigt der Aufbau zur taktilen Messung der Strukturgrößen, (b) den Aufbau zur Bestimmung der statischen Kapazität und (c) den Aufbau zur Bestimmung der dynamischen Ladungssensitivität. In (d) wird vor den Ladungsverstärker ein Lastwiderstand geschaltet, sodass die Leistungsausbeute als Energy-Harvester bestimmt werden kann. Der Lastwiderstand kann auch durch eine Leuchtdiode ersetzt werden, um die Funktion des Piezoelektreten zu veranschaulichen.

6.6.2 Geometrische Charakterisierung der hergestellten Strukturen

Zunächst erfolgte die Herstellung der Thermoforming-Master für die jeweiligen Versuchsreihen gemäß Unterabschnitt 6.5.3. Anschließend wurden die vertikalen und horizontalen Strukturgrößen taktil vermessen, wobei die Ergebnisse dieser Untersuchung in Tabelle 6.12 zusammengefasst sind. Durch den Rotationsbeschichtungsvorgang kann es zu Abweichungen von wenigen Prozent in der Schichtdicke und somit zu Abweichungen in der Strukturhöhe über den gesamten 100 mm Wafer kommen. Die vertikalen Strukturgrößen konnten reproduzierbar mit einer Genauigkeit von wenigen 10 μm hergestellt werden.

Tabelle 6.12: Übersicht der gemessenen Strukturhöhen der hergestellten Thermoforming-Master für die unterschiedlichen Versuchsreihen. Die gemessenen Werte stellen Mittelwerte aus acht benachbarten Strukturen in der Mitte des Thermoforming-Masters dar.

Aktive Fläche	Laterale Strukturgröße	Versuchsreihe		
		(I)	(II)	(III)
2/3	1.000 μm	93,5 μm	93,5 / 55,0 / 36,1 / 27,4 μm	93,5 μm
	500 μm	91,7 μm	–	91,7 μm
	400 μm	86,9 μm	–	–
	300 μm	92,5 μm	–	–
10/11	1.000 μm	–	–	90,8 μm
	500 μm	–	–	91,9 μm

Nach der Charakterisierung der Master erfolgte das Thermoformen der FEP-Folien gemäß Unterabschnitt 6.5.4. Um die Genauigkeit dieses Prozesses zu überprüfen, wurden die FEP-Folien zunächst im Thermoforming-Master und anschließend ohne Thermoforming-Master taktil vermessen. Alle Messungen wurden in einem Profilometer mit einer Standard-Spitze mit einem Öffnungswinkel von 45° und einem Spitzendurchmesser von $12,5 \mu\text{m}$ durchgeführt. Somit lässt sich aus diesen Messungen kein exakter Rückschluss auf den Öffnungswinkel der Kavitäten treffen, jedoch können Struktur-Höhe und -Breite exakt bestimmt werden. Für die Messungen der vom Master gelösten Folie wurde die Gewichtskraft der Spitze auf $0,1 \text{ mN}$ eingestellt, womit sie klein genug ist, um eine Deformation der Kavitäten während der Messung auszuschließen. Kontrolluntersuchungen ergaben, dass die Abweichung zwischen tatsächlicher Höhe der Kavität und des Thermoforming-Masters im Bereich von weniger als $+3 \%$ liegen. Typischerweise ist die erzeugte Struktur etwas höher als die Höhe des Masters. Dies kann zum einen durch ein zusammenziehen der FEP-Folie nach dem Thermoformen erklärt werden, zum anderen durch die Materialverdünnung im Bereich der Kavität. Nachfolgende Abbildung 6.43 zeigt in (a) die Messung einer FEP-Folie im Master und in (b) die Messung einer herausgelösten FEP-Folie:

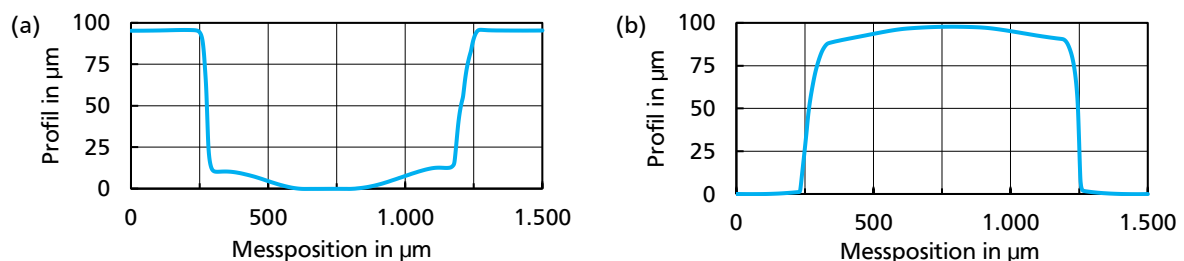


Abbildung 6.43: Taktile-Messungen einer thermogeformten FEP-Folie. In (a) ist das Profil einer einzelnen Kavität im Thermoforming-Master dargestellt, in (b) eine Messung an einer aus dem Master gelösten FEP-Folie. Aus den Messungen geht hervor, dass die Struktur ein kastenförmiges Profil aufweist und geringfügig höher ist als die Strukturhöhe im Master.

Die Ergebnisse der taktilen Messungen können ebenfalls durch Mikroskopaufnahmen an Querschnitten bestätigt werden, wie Abbildung 6.44 zeigt:

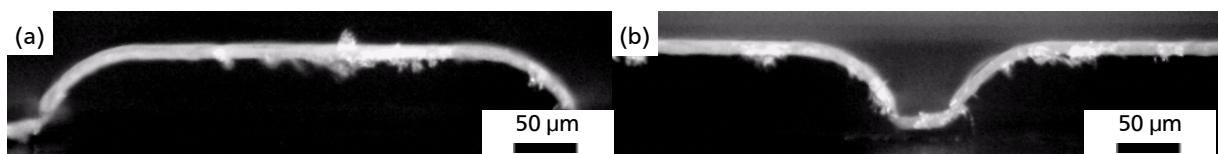


Abbildung 6.44: Querschnitt-Mikroskopaufnahmen einer thermogeformten FEP-Folie. In (a) ist der geformte Bereich mit einer Breite von $500 \mu\text{m}$ zu erkennen, in (b) der Bereich dazwischen mit einer Breite von $50 \mu\text{m}$. Es ist deutlich das kastenförmige Profil der thermogeformten Struktur zu erkennen.

Als zusätzlicher Vorteil dieser Probenherstellung stellt sich der geringe Wärmeeintrag heraus, welcher in einer hohen Homogenität der hergestellten Strukturen resultiert.

6.6.3 Quasistatische Charakterisierung der Piezoelektrete

Um mehr Informationen über die Einsatzfähigkeit der thermogeformten Folien zu erhalten wurden Messungen der elektrischen Kapazität an den geladenen Proben durchgeführt, da deren Aussagefähigkeit höher ist als die quasistatischer Messungen des d_{33} -Koeffizienten. Diese Untersuchung hat drei Ziele:

- Rückschlüsse auf die Geometrie der Kavität durch den Vergleich mit errechneten Maximal- und Minimalwerten
- Analyse der Änderungsrate der Kapazität bei mechanischer Belastung
- Anpassung von Lastwiderständen für den Einsatz als Energy-Harvester

Wie bereits in Unterabschnitt 6.4.3 gezeigt, erzeugt das Thermoformen Kavitäten, deren Form sich zwischen zwei Extremwerten bewegt. Somit ist es möglich, abhängig von der Struktur, eine maximale und eine minimale Kapazität zu berechnen. Das Vorgehen zur Bestimmung der Kapazitätswerte ist in Anhang E erläutert. Nachfolgende Tabelle 6.13 fasst die Ergebnisse der Berechnung für die untersuchten Strukturgrößen zusammen. Der minimale Kapazitätswert stellt dabei ein kastenförmiges Profil dar, der maximale die eines hängenden Seiles:

Tabelle 6.13: Übersicht der errechneten Maximal- und Minimalwerte der Kapazität thermogeformter FEP-Folien für die Versuchsreihen. Die Kapazitätswerte sind sowohl flächenabhängig pro Quadrat-zentimeter als auch für die hergestellte Probenfläche von 4 cm^2 berechnet. In der oberen Zeile sind stets die Minimalwerte (kastenförmig), in der unteren Zeile die Maximalwerte (hängendes Seil). Der Einfluss der Materialverdünnung wurde bei der Berechnung vernachlässigt.

V (I)	Kapazität		V (II)	Kapazität		V (III)	Kapazität	
	in pF/cm ²	in pF		in pF/cm ²	in pF		in pF/cm ²	in pF
93,5 μm	61,28	245,11	93,5 μm	61,28	245,11	93,5 μm	61,28	245,11
	71,12	284,48		71,12	284,48		71,12	284,48
91,7 μm	61,48	245,92	55,0 μm	67,95	271,79	91,7 μm	61,48	245,92
	71,22	284,90		79,82	319,28		71,22	284,90
86,9 μm	62,05	248,22	36,1 μm	75,09	300,36	90,8 μm	29,89	119,54
	71,93	287,72		88,07	352,30		43,47	173,87
92,5 μm	61,39	245,56	27,4 μm	80,65	322,60	91,9 μm	29,71	118,86
	70,77	283,07		93,98	375,93		43,03	172,13

Aus Tabelle 6.13 geht hervor, dass die Maximalwerte der Kapazität für eine aktive Fläche von 2/3 ca. 16 % und für eine aktive Fläche von 10/11 ca. 45 % über den Minimalwerten liegen. Dies sollte es generell ermöglichen aus der gemessenen Kapazität Rückschlüsse auf die Form der Kavität zu ziehen. Der große Unterschied zwischen den unterschiedlichen aktiven Flächen ergibt sich aus dem verminderten Einfluss der Kapazität der passiven Bereiche, welcher bei den hier verwendeten dünnen FEP-Folien mit einer Kapazität von ca. 147 pF/cm^2 stets deutlich größer ist, als die Kapazität der aktiven Bereiche.

Mit einer Corona-Anlage wurden die Folien vor der Konfektionierung negativ aufgeladen, da negative Ladungen in FEP eine höhere Stabilität als positive besitzen. Hierzu wurde eine Corona-Spannung von -9.000 V verwendet und die jeweilige Probe mit einer Öffnung von

4x4 cm² in die Anlage eingebaut. Um das Oberflächenpotenzial auf den gewünschten Wert einzustellen, wurde eine Gitterspannung in gleicher Höhe angelegt. Anschließend wurden alle Proben für 420 Sekunden aufgeladen und mit einem elektrostatischen Voltmeter an mehreren Stellen vermessen. Der generelle Aufbau der Aufladung ist in Abbildung 6.45 dargestellt:

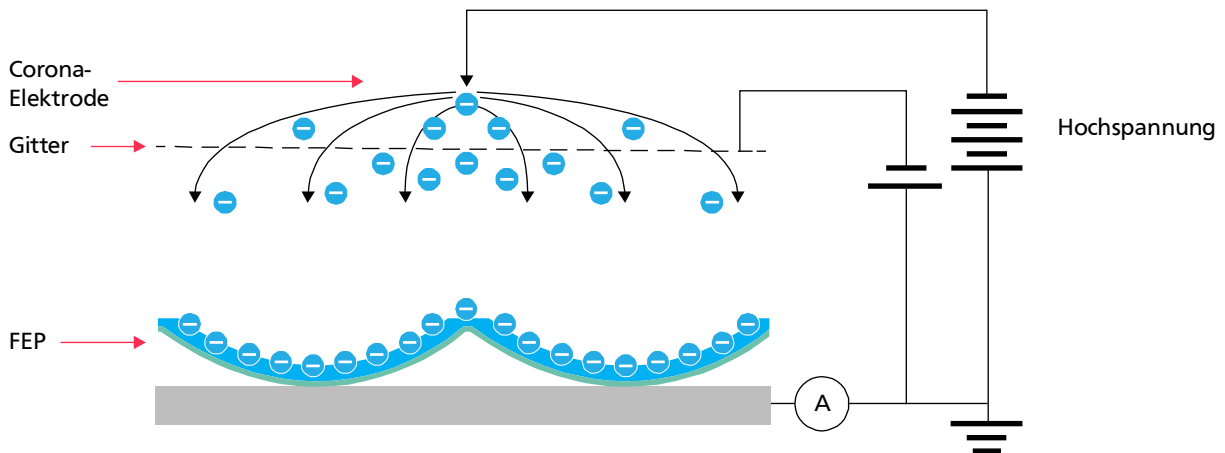


Abbildung 6.45: Aufbau zur Aufladung der Proben in einer Corona-Anlage. Die Corona-Spannung betrug –9.000 V, die Gitterspannung zur Einstellung des Oberflächenpotenzials wurde für die jeweiligen Proben entsprechend angepasst.

Wird bei der Aufladung eine zu hohe Ladung eingebracht, kann es aufgrund der elektrostatischen Anziehung zu einem sogenannten „Pull-In“ gekommen ist. Dies bedeutet, dass die Kavität zur Gegenelektrode gezogen wird und gleichzeitig die Rückstellkraft der Kavität nicht ausreicht, um sich wieder von der Gegenelektrode zu lösen. Bei Proben mit einer Fläche von 2x2 cm² kann dieser Fall ab einer Kapazität von 400 pF angenommen werden. Deshalb wurde im Verlauf der Charakterisierung das Oberflächenpotenzial der Strukturen so angepasst, dass es nicht zu einem „Pull-In“ kommt. Für Proben mit einer Strukturhöhe von ca. 90 µm wurde eine Gitterspannung von –510 V verwendet, für niedrigere Strukturhöhen eine Spannung von –320 V. Die gemessenen Oberflächenpotenziale der jeweiligen Proben sind in Abbildung 6.46 gezeigt.

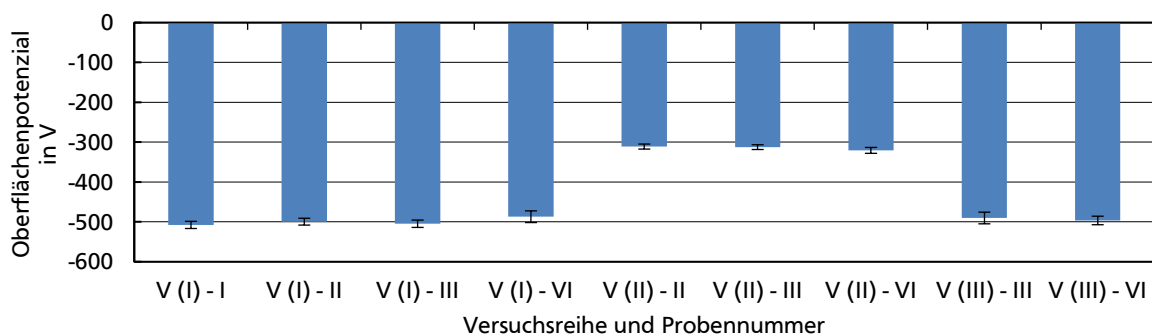


Abbildung 6.46: Oberflächenpotenzial der aufgeladenen Proben direkt nach der Aufladung. Der Wert ist ein Mittelwert aus fünf Messungen an unterschiedlichen Positionen der Probe.

Zur Kontrolle der errechneten Kapazität erfolgte im Anschluss an das Aufladen und die Konfektionierung der Proben die Messung der statischen Kapazität C_{stat} . Bei einer Frequenz von 1 kHz wurden die Proben an ein LCR-Meter angeschlossen und normierte Prüfgewichte von 5 bis 100 Gramm auf das 2x2 cm² große Glasstück platziert. Dies führt zu einer gleichmäßigen Belastung der thermogeformten Strukturen, wobei der Druck auf die Probe über die Erdbeschleunigung berechnet werden kann. Ergebnisse dieser Untersuchung sind in folgender Abbildung 6.47 dargestellt, wobei die einzelnen Versuchsreihen in (a), (b) und (c) unterteilt sind.

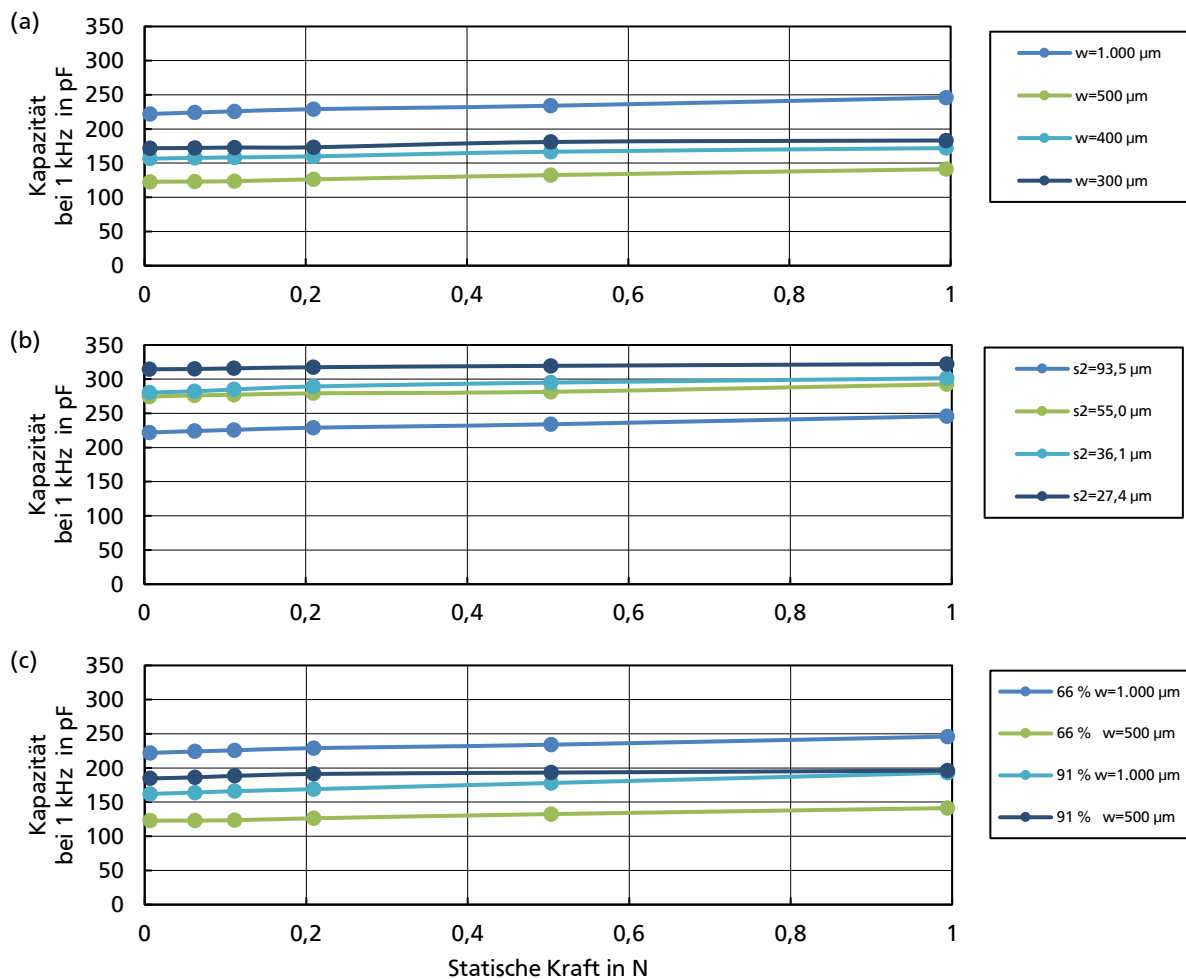


Abbildung 6.47: Änderung der Kapazität unterschiedlicher Strukturen abhängig von der Belastung. Die Druckwerte entsprechen den Zusatzgewichten von 5, 10, 20, 50 und 100 Gramm. (a) Zeigt die Ergebnisse der Versuchsreihe (I) zur lateralen Miniaturisierung, (b) die Ergebnisse von Versuchsreihe (III) zur vertikalen Miniaturisierung und (c) die Ergebnisse von Versuchsreihe (III) zur Erhöhung der aktiven Fläche.

Wie sich zeigt, sind die gemessenen Kapazitätswerte in der Regel niedriger als die errechneten Werte und weichen teilweise auch innerhalb einer Versuchsreihe von den erwarteten Werten ab, was besonders in Versuchsreihe (I) deutlich erkennbar ist. Somit eignet sich die hier gemessene Kapazität nicht immer, um daraus Rückschlüsse auf die Form der Kavität zu ziehen. Ein kleiner Teil dieser Abweichung kann durch Ungenauigkeiten bei der Metallisierung im Schattenmasken-Prozess sowie durch Ungenauigkeiten bei der Justage erklärt werden. Der größere Anteil dieser Abweichung kann durch Lufteinschlüsse zwischen der FEP-Folie und der Rückelektrode im Bereich einiger Mikrometer erklärt werden. Weitere Untersuchungen an verschweißten Proben könnten diese Abweichung reduzieren, sodass damit ein Rückschluss auf die Form der Struktur über die berechneten Werte getroffen werden kann. Der generelle Trend aus Versuchsreihe (II) deutet jedoch auf ein kastenförmiges Profil hin, wie bereits die taktilen Messungen sowie die Querschnitt-Mikroskopaufnahmen in Abbildung 6.44 zeigen. Bei dieser Kavitätsform kommt es zu einer höheren prozentualen Elongation was mit einer signifikanten Verkleinerung des Youngschen Moduls bei höheren Strukturgrößen einhergeht.

Unabhängig von den absoluten Kapazitätswerten ist es jedoch möglich, aus diesen Messwerten die Änderungsrate der Kapazität bei Belastung über eine lineare Regression der Messwerte zu

errechnen. Die Steigung der Kapazität kann als Indiz für die Leistungsfähigkeit als Energy-Harvester verwendet werden [241]. In der folgenden Tabelle 6.14 sind die jeweiligen Änderungs-raten für die einzelnen Versuchsreihen berechnet.

Tabelle 6.14: Übersicht der Änderungsrate der elektrischen Kapazität für unterschiedliche Versuchsreihen. Die Werte wurden über eine lineare Regression bestimmt.

Versuchs-reihe	Probenbezeichnung			
	Änderungsrate der statischen Kapazität in pF/N			
(I)	$w_a=1.000\ \mu\text{m}$	$w_a=500\ \mu\text{m}$	$w_a=400\ \mu\text{m}$	$w_a=300\ \mu\text{m}$
	22,6	19,7	15,9	12,7
(II)	$s_2=93,5\ \mu\text{m}$	$s_2=55,0\ \mu\text{m}$	$s_2=36,0\ \mu\text{m}$	$s_2=27,0\ \mu\text{m}$
	22,6	17,3	19,4	7,4
(III)	66 % - $w_a=1.000\ \mu\text{m}$	66 % - $w_a=500\ \mu\text{m}$	91 % - $w_a=1.000\ \mu\text{m}$	91 % - $w_a=500\ \mu\text{m}$
	22,6	19,7	19,9	18,3

Aus den Messwerten lassen sich unterschiedliche Schlüsse zum Einfluss der Miniaturisierung auf die absolute Kapazität sowie auf die Änderung der Kapazität ziehen:

- Die laterale Miniaturisierung reduziert durch mechanisch härtere Strukturen die Änderungsrate, sollte jedoch nur einen geringen Einfluss auf die resultierende Gesamtkapazität besitzen
- Die vertikale Miniaturisierung führt absolut betrachtet zu einer verminderten Änderungsrate sowie zu höheren Gesamtkapazitäten, eine volumenbezogene Betrachtung zeigt jedoch ebenfalls eine Steigerung der Änderungsrate
- Die Erhöhung der aktiven Fläche hat nur einen geringen Einfluss auf die Änderungsrate der Kapazität, verringert jedoch die resultierende Gesamtkapazität

Während die unterschiedlichen Änderungsrate bei allen Versuchsreihe allein durch das geänderte mechanische Verhalten erklärt werden können, macht sich bei (III) zusätzlich der verminderte Anteil der passiven Kapazität bemerkbar. So besitzen diese Proben generell eine niedrigere Kapazität. Bei einer absoluten Betrachtung der Kapazitätsänderung haben große laterale und vertikale Strukturen aufgrund der geringeren mechanischen Härte einen Vorteil. Wird jedoch Augenmerk auf die volumenbezogene Änderung gelegt, so stellt sich die vertikale Miniaturisierung auch hier als Vorteil heraus. Zusammenfassend kann die absolute Änderungsrate über große Strukturen optimiert werden, wobei für gleiche Strukturhöhen die mechanischen Eigenschaften der Probe bestimmend sind, sodass leicht verformbare Proben höhere Werte liefern.

6.6.4 Dynamische Charakterisierung der Piezoelektrete

Zur Bestimmung der frequenzabhängigen Eigenschaften der Piezoelektrete wurden dynamische Messungen der Ladungssensitivität Q_{sens} durchgeführt, welche für die weiteren Berechnungen als quadratische Mittelwerte (*engl. root mean square, RMS*) vorliegen. Q_{sens} beschreibt die erzeugte RMS-Ladung abhängig von der applizierten Masse m bei einer Beschleunigung von 1 g. Ein schematischer Aufbau des Charakterisierungsaufbaus ist in nachfolgender Abbildung 6.48 gezeigt:

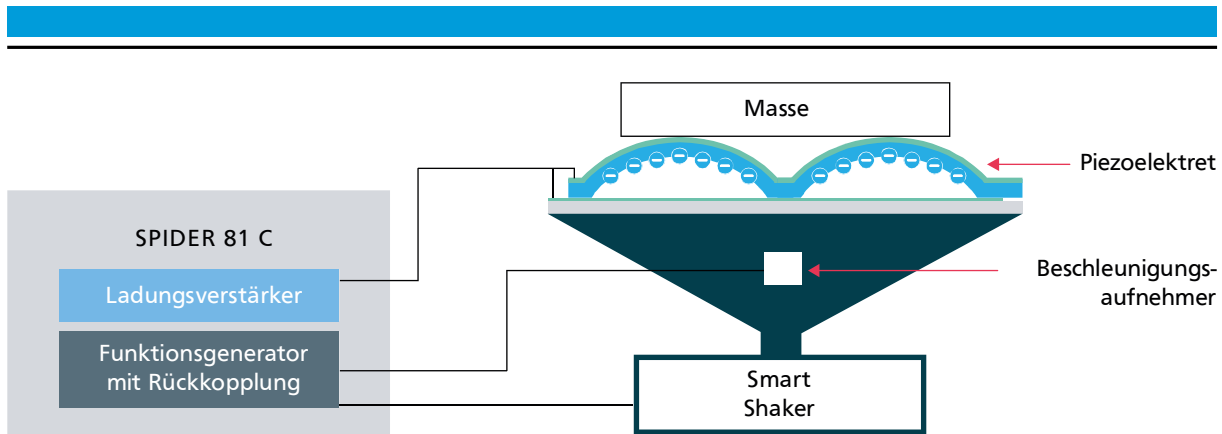


Abbildung 6.48: Schematischer Charakterisierungsaufbau zur dynamische Charakterisierung der Proben. Ein Elektrodynamischer Schwingungsgeber erzeugt über einen rückgekoppelten Vibrationskontrollen mit einem Beschleunigungssensor eine konstante Beschleunigung auf die mit einer Masse belastete Probe. Der Vibrationskontrollen misst gleichzeitig die erzeugte Ladung.

Mit der jeweiligen Masse lässt sich auch der d_{33} -Koeffizient gemäß (6.33) berechnen:

$$d_{33} = \frac{Q_{Sens}}{m \cdot g} \quad (6.33)$$

Da Resonanzfrequenzen im Bereich von 100 Hz zu erwarten sind, die Auslenkung des elektrodynamischen Shakers bei niedrigen Frequenzen prinzipbedingt sehr groß und die Ladungssensitivität bei hohen Frequenzen sehr niedrig ist, wurde der Messbereich auf 50 bis 1.000 Hz begrenzt. Als anzuregende Masse dienten normierte Prüfgewichte im Bereich von 5 bis 100 Gramm welche mit vibrationsbeständigem Spezialkleber auf einem $2 \times 2 \text{ cm}^2$ Glasstück befestigt wurden. Solche Gewichte belasteten während der Vibration die Probe und die dabei erzeugte Ladung wurde gemessen. Vor der Analyse der Messreihen zeigt Abbildung 6.49 das Systemrauschen des Ladungsverstärkers, welches an einer Probe bei Anregung mit konstanter Beschleunigung ohne belastende Masse aufgenommen wurde:

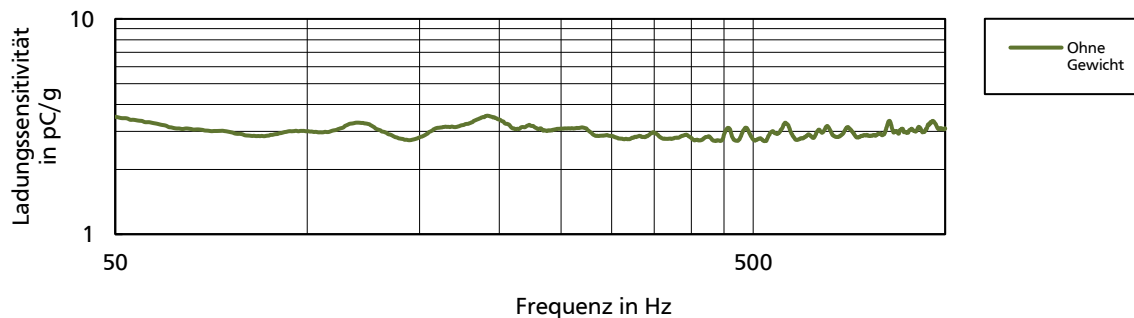


Abbildung 6.49: Systemrauschen des Ladungsverstärkers. Zur Bestimmung wurde eine Probe mit einer Strukturbreite von $1.000 \mu\text{m}$ und einer Strukturhöhe von $93,5 \mu\text{m}$ ohne belastende Masse bei einer Beschleunigung von 1 g gemessen.

Aus dieser Analyse geht hervor, dass das Rauschen im Bereich von $2 - 3 \text{ pC/g}$ liegt und somit für die nachfolgenden Untersuchungen vernachlässigt werden kann.

Vor der eigentlichen Analyse der hergestellten Piezoelektrete erfolgt nun eine kurze Übersicht der zu erwartenden Frequenzverhaltens, welches in Abbildung 6.50 (a) dargestellt ist. Für niedrige Frequenzen unterhalb der Resonanz sollte die Ladungssensitivität konstant bleiben, bis es zu einem Anstieg bei der Resonanz kommt. Im Anschluss daran sollte ein Abfall der Sensitivität mit $1/f^2$ erfolgen. Aus diesem Verhalten lässt sich auch das grundlegende Verhalten für die erzeugte Energie beim Betrieb als Energy-Harvester erklären, wie Abbildung 6.50 (b) zeigt. Dort

kommt es für Frequenzen unterhalb der Resonanz zu einem Anstieg proportional zu f^2 und zu einem Abfall oberhalb der Resonanz $1/f^4$.

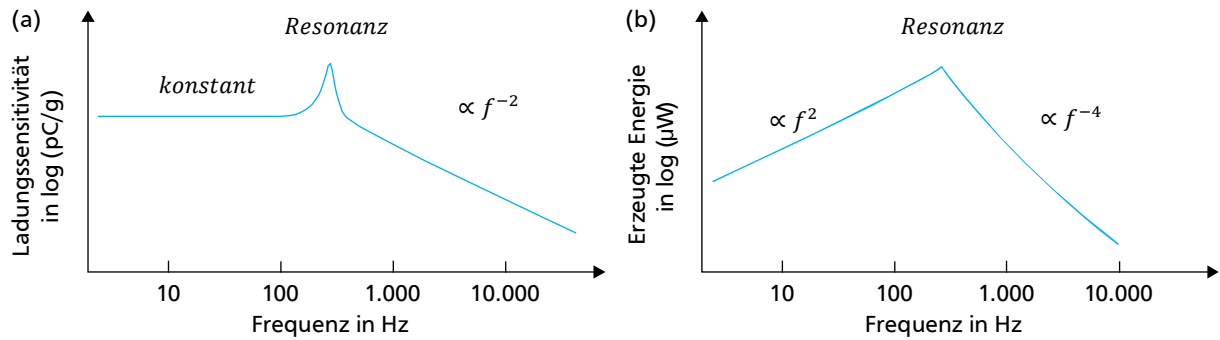


Abbildung 6.50: (a) Qualitative Darstellung des erwarteten Verhaltens der Ladungssensitivität sowie (b) des erwarteten Verhaltens bei der erzeugten Energie für einen Betrieb als Energy-Harvester.

Abbildung 6.51 zeigt eine Messung der Ladungssensitivität mit unterschiedlichen Gewichten für eine Probe mit einer Strukturbreite von 1.000 μm und einer Strukturhöhe von 93,5 μm:

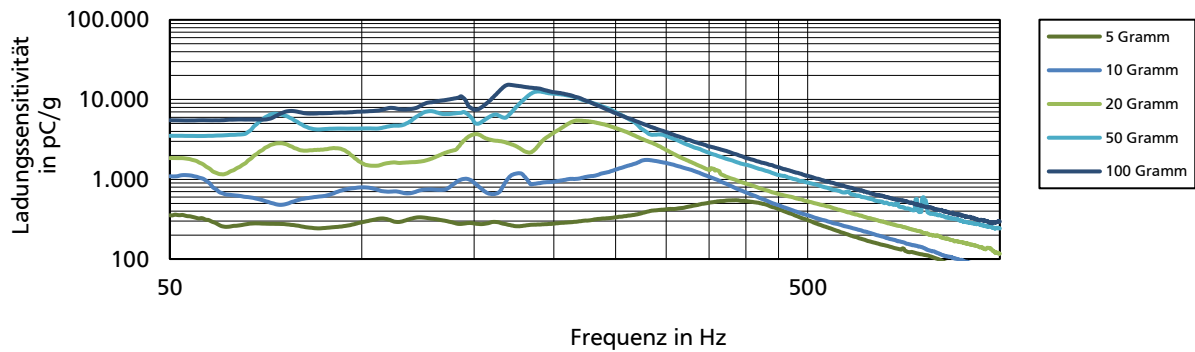


Abbildung 6.51: Dynamische Charakterisierung einer Probe mit einer Strukturbreite von 1.000 μm und einer Strukturhöhe von 93,5 μm. Diese Analyse soll die Auswirkung unterschiedlicher Massen auf die Ladungssensitivität sowie auf die Resonanzfrequenz zeigen.

Die Messungen weisen deutliche Ähnlichkeit mit dem erwarteten Verlauf gemäß Abbildung 6.50 auf. Eine Welligkeit im Frequenzverlauf kann durch mechanische Resonanzen im Aufbau erklärt werden, welche prinzipbedingt bei niedrigen Frequenzen und somit hohen Auslenkungen entstehen können. Dies ändert jedoch nicht die Resonanzfrequenzen sowie den generellen Verlauf der Ladungssensitivität. Wie zu erwarten, verschiebt sich die Resonanzfrequenz f_0 der Struktur bei größeren Massen m hin zu niedrigeren Frequenzen. Gleichung (6.34), welche die Resonanzfrequenz eines einfachen Feder-Masse-Systems beschreibt, erklärt diesen Zusammenhang:

$$f_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (6.34)$$

Obwohl bei großer mechanischer Belastung die Kavitäten stärker verformt werden und die Federkonstante k bzw. das Youngsche Modul steigt [288], überwiegt der Einfluss der größeren Masse auf die Resonanzfrequenz. Die gemessene Ladungssensitivität erreicht bei höheren Massen größere Werte, wobei der d_{33} -Koeffizienten, welcher einer Normierung auf eine Kraft von 1 N entspricht, bei niedrigeren Massen höher sein kann. Bei einer Belastung von über 50 Gramm liefert die Probe nahe ihrer Resonanz bereits eine sehr hohe Ladungssensitivität von über 10.000 pC/g.

In der folgenden Abbildung 6.52 sind die frequenzabhängige Ladungssensitivitäten für Versuchsreihe (I) zur lateralen Miniaturisierung bei einer Belastung von 20 Gramm dargestellt:

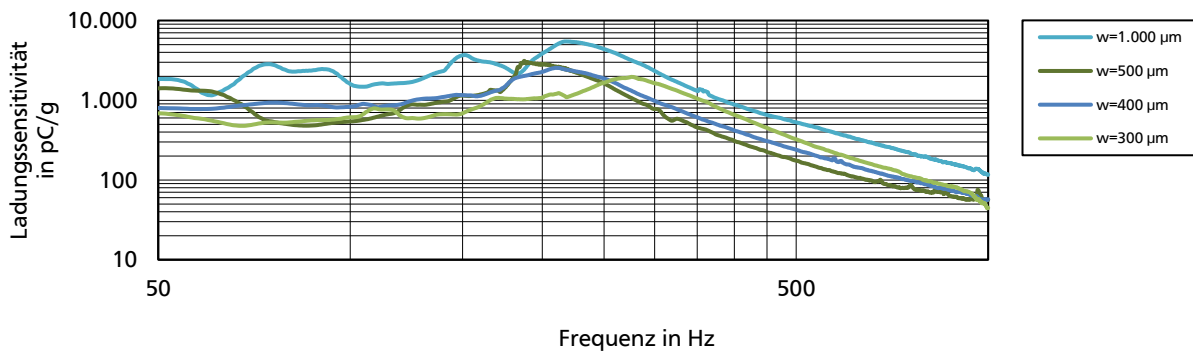


Abbildung 6.52: Frequenzabhängige Ladungssensitivität der einzelnen Proben zur Bestimmung der Auswirkung der lateralen Miniaturisierung im Bereich von 50 bis 1.000 Hz. Die verwendete Masse beträgt 20 Gramm.

Die Auswertung der Ergebnisse zur lateralen Miniaturisierung zeigt für die Strukturbreiten unterhalb von 500 µm zwei Trends:

- Mit kleiner werdenden lateralen Abmessungen reduziert sich die Ladungssensitivität
- Mit kleiner werdenden lateralen Abmessungen erhöht sich die Resonanzfrequenz

Beide Ergebnisse können durch eine Zunahme des Youngschen Moduls der Probe erklärt werden und stimmen mit den Beobachtungen aus Unterabschnitt 6.6.3 überein. Die kleineren Kavitäten sind mechanisch schwerer zu verformen, was direkt zu einem niedrigeren Wert der generierten Ladung führt. Allerdings ist die Resonanzfrequenz der Probe mit einer Strukturbreite von 1.000 µm höher als die der 500 µm und der 400 µm Probe, was durch die obige Begründung zunächst nicht erklärt werden kann. Die Auswirkung der leichteren Verformbarkeit der breiteren Probe erklärt jedoch die höhere Ladungssensitivität. Eine mögliche Begründung, welche die Erhöhung der Resonanzfrequenz für breitere Proben erklärt, liefert die Analyse des mechanischen Verhaltens. Hierfür wurde das Biegeverhalten einer einzelnen Kavität bei mechanischen Belastungen durch Querschnitt-Mikroskopaufnahmen untersucht. Abbildung 6.53 zeigt dieses für eine Kavität mit einer Breite von 1.000 µm bei unterschiedlichen Belastungen:

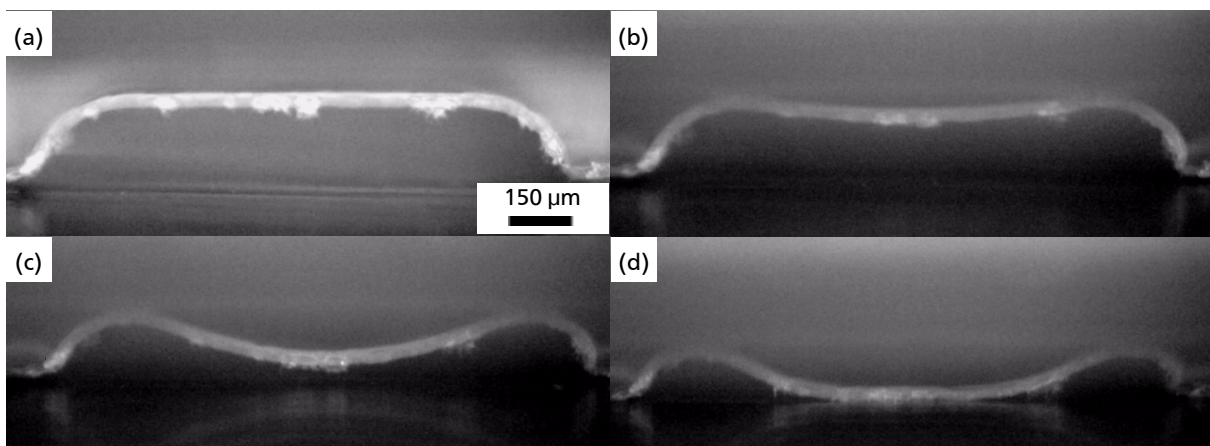


Abbildung 6.53: Querschnitt-Mikroskopaufnahmen einer einzelnen Kavität unter Belastung. Mit steigendem Druck biegt sich die Kavität in der Strukturmitte durch. Die Kraft wurde bei dieser Untersuchung auf einer 2x2 cm² großen Fläche wie folgt gesteigert: (a) 0 N, (b) 0,5 N, (c) 3 N und (d) 5 N. Die Scale-Bar in (a) gilt für alle Aufnahmen.

Es zeigt sich, dass sich breite Strukturen bei Belastung in zwei kleinere Kavitäten aufteilen, welche anschließend weiter verformt werden. Dies bedeutet für das mechanische Verhalten einer einzelnen großen Kavität bei Belastung eine Aufteilung in zwei kleineren Kavitäten, was wiederum eine Erhöhung der Resonanzfrequenz erklärt. Ein weitere mögliche Erklärung kann in der Welligkeit der Messung gesehen werden. Sofern der Einbruch der Ladungssensitivität kurz vor 200 Hz aufbaubedingt ist, wäre die tatsächliche Resonanzfrequenz in diesem Bereich zu erwarten, was nahe an der Resonanzfrequenz der 500 μm Probe liegt. Somit wäre der Einfluss des in Abbildung 6.50 gezeigten Effektes immer noch vorhanden, jedoch wäre die Auswirkung geringer. Zusammenfassend lässt sich die laterale Miniaturisierung der Strukturgrößen effektiv zur Erhöhung der Resonanzfrequenz des Piezoelektreten einsetzen, auch wenn dadurch die Ladungssensitivität außerhalb der Resonanz herabgesetzt wird.

Abbildung 6.54 zeigt die frequenzabhängigen Ladungssensitivitäten für Versuchsreihe (II) zur vertikalen Miniaturisierung bei einer Belastung von 20 Gramm:

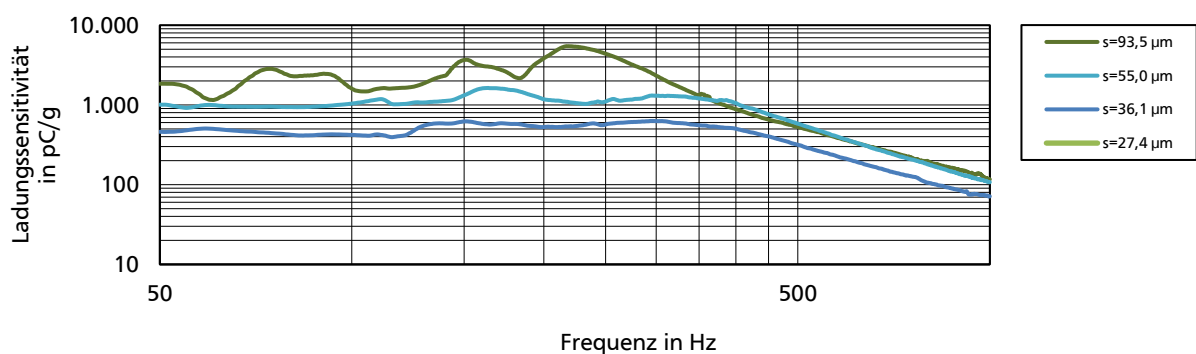


Abbildung 6.54: Frequenzabhängige Ladungssensitivität der einzelnen Proben zur Bestimmung der Auswirkung der vertikalen Miniaturisierung im Bereich von 50 bis 1.000 Hz. Die verwendete Masse beträgt 20 Gramm.

Aus der theoretischen Betrachtung des Modellsystems in Unterabschnitt 6.4.3 sowie der Berechnung der möglichen Folienelongation in Unterabschnitt 6.4.1, sind zwei unterschiedliche Effekte bei der vertikalen Miniaturisierung zu erwarten:

- **Mechanische Effekte:** Bei der Herstellung von geringen Strukturgrößen kommt es im Thermoforming-Prozess nur zu einer geringfügigen Folienelongation, weshalb solche Kavitäten mechanisch betrachtet härter sind. Dies erhöht gemäß (6.34) die Resonanzfrequenz.
- **Elektrische Effekte:** Durch kleinere vertikale Strukturgrößen kommt es bei gleicher mechanischer Belastung zu einem Anstieg der generierten Ladung. Gleichzeitig ändert sich aber auch die maximal speicherbare Ladungsmenge an der Grenzfläche.

Zusätzlich kommt es aufgrund der elektrostatischen Anziehung bei gleichem Oberflächenpotential und geringeren vertikalen Strukturgrößen zu einem elektro-mechanischen Effekt. Die Kraft führt dazu, dass niedrige Kavitäten weicher erscheinen, was auch als elektrostatische Federkraft-Reduktion (*engl. electrostatic spring softening*) bekannt ist.

Im Gegensatz zur Betrachtung am Modellsystem sind die Auswirkungen dieser Effekte noch nicht exakt vorherbestimmbar. Ebenfalls macht sich bei kleiner werdenden Luftspalten auch ein erhöhte Luftdämpfung während der Belastung bemerkbar. Zusätzlich muss in dieser Untersuchung der Einfluss der geringeren Ladungsmenge in den Proben mit geringerer Strukturhöhe

beachtet werden. So weist die größte Probe eine klare Resonanz auf, die kleineren Proben zeigen kein stark resonantes Verhalten. Zusätzlich sinkt die Ladungssensitivität mit kleiner werdendem Luftspalt, was auf eine starke Verschlechterung des mechanischen Verhaltens hinweist.

Zusammenfassend führen unterschiedliche Effekte während der vertikalen Miniaturisierung bei den hier vorgestellten Proben dazu, dass nicht die erwarteten positiven Effekte eintreten. Die Probe, mit einer Strukturhöhe von $s_2 = 27,4 \mu\text{m}$ konnte sogar überhaupt nicht reproduzierbar vermessen werden. Jedoch sind die Ergebnisse der Proben mit einer Strukturhöhe von $s_2 = 93,5 \mu\text{m}$ bereits sehr gut. In weiteren Untersuchungen müssten der jeweils maximal mögliche Ladungswert bei der Aufladung verwendet werden, sodass diese Komponenten bei der Betrachtung ausgeschlossen werden können. Zusätzlich müssen niedrigere Gewichte betrachtet werden, da die hier verwendeten 20 Gramm eine zu große Belastung für die kleinen Strukturgrößen darstellen können.

Erwartungsgemäß sollte die Ladungssensitivität mit einem Anstieg der aktiven Flächen ebenfalls größer werden [268]. Das resultierende Youngsche Modul der Gesamtstruktur steigt zwar mit einer erhöhten aktiven Fläche an, da mehr Kavitäten pro Fläche auftreten, allerdings überwiegt der Anstieg des Korrekturfaktors α , was in Unterabschnitt 6.2.3 angesprochen wurde. Um dieses Verhalten zu untersuchen sind in Abbildung 6.55 die frequenzabhängigen Ladungssensitivitäten für Versuchsreihe (III) zur Erhöhung der aktiven Fläche bei einer Belastung von 20 Gramm dargestellt:

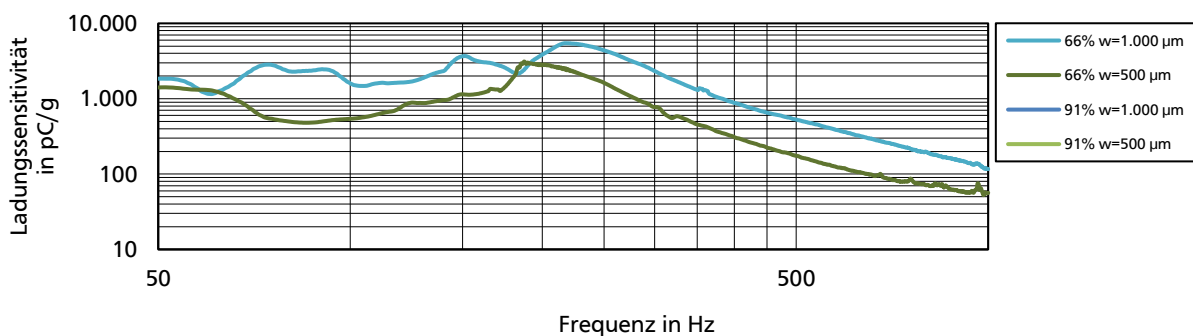


Abbildung 6.55: Frequenzabhängige Ladungssensitivität der einzelnen Proben zur Bestimmung der Auswirkung der Erhöhung der aktiven Fläche im Bereich von 50 bis 1.000 Hz. Die verwendete Masse beträgt 20 Gramm.

Wie aus obiger Abbildung 6.55 hervorgeht, tritt ebenfalls nicht das erwartete Verhalten auf. Beide Proben mit reduzierten Zwischenräumen und einer aktiven Fläche von ca. 91 % zeigen eine niedrigere Ladungssensitivität als die Vergleichsproben mit einer aktiven Fläche von 66 %. Weiterhin fehlt beiden Proben eine eindeutige Resonanzfrequenz. Dies ist dadurch zu erklären, dass die Proben während des Thermoformens zusätzlich zur gewollten Ausprägung der Kavitäten eine ungewollte Verformung über die Probe hinweg erfahren, welche ein glattes Aufliegen der Probe verhindert. Somit befindet sich zwischen der Elektrode und den thermogeformten Kavitäten ein zusätzlicher Luftspalt mit nicht vorhersehbarem mechanischem Verhalten. Dieser führt bei der Probe mit einer Strukturbreite von $500 \mu\text{m}$ dazu, dass die Messergebnisse nicht reproduzierbar sind. Ähnlich wie bei den miniaturisierten Luftspalten kann hier ein alternativer Aufbau helfen, um diese Verformungen zu eliminieren.

6.6.5 Fazit zur Leistungsfähigkeit miniaturisierter Piezoelektrete

Die Auswertung der Messergebnisse der drei Versuchsreihen liefert gemischte Ergebnisse. Während die Messungen in Versuchsreihe (I) zur lateralen Miniaturisierung die prognostizierten

Ergebnisse liefert, konnten die erwarteten Ergebnisse in Versuchsreihe (II) und (III) nicht bestätigt werden. Dies liegt einerseits am Probendesign, welches ohne einen Bonding-Prozess zwar eine sehr hohe Homogenität der hergestellten Proben erlaubt, jedoch anfällig für zusätzliche Lufteinschlüsse ist. Weiterhin entstehen bei gewählten Charakterisierungsaufbau große Auslenkung bei niedrigen Frequenzen, welche einem linearen Frequenzverlauf im Wege stehen. Alternative Charakterisierungsmöglichkeiten, welche die seismische Masse mit niedrigeren Beschleunigungen anregen und die Messwerte dann auf eine Beschleunigung von 1 g extrapolieren, könnten in weiteren Untersuchungen diese Probleme beheben. Allerdings lassen die Ergebnisse von Versuchsreihe (I) bereits darauf schließen, dass die Miniaturisierung im richtigen Maße sehr gute Ergebnisse liefern kann. Die gemessene Ladungssensitivität der Proben mit $s_2 = 93,5 \mu\text{m}$ lag bei Gewichten größer als 50 Gramm bereits über 10.000 pC/g. Deshalb werden im Folgenden Abschnitt 6.7 diese Proben für Energy-Harvester Anwendungen untersucht.

6.7 Anwendung als Energy-Harvester

Um die generierte Ladung ideal zu nutzen, ist es notwendig eine Lastanpassung zwischen einem Piezoelektronen und einem anliegenden Lastwiderstand zu erzeugen. Der dafür optimale Widerstand $R(m)_{opt}$ lässt sich, abhängig von der applizierten Masse m , gemäß (6.35) aus der Resonanzfrequenz $f(m)_0$ und der statischen Kapazität $C(m)_{Stat}$ berechnen [289]:

$$R(m)_{opt} = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot f(m)_0 \cdot C(m)_{Stat}} \quad (6.35)$$

In nachfolgender Tabelle 6.15 sind die Resonanzfrequenzen sowie die dazu passenden Lastwiderstände für eine Probe mit einer Strukturbreite von $1.000 \mu\text{m}$ und einer Strukturhöhe von $93,5 \mu\text{m}$ zusammengefasst.

Tabelle 6.15: Übersicht der Resonanzfrequenzen und optimalen Lastwiderstände für eine Probe einer Strukturbreite von $1.000 \mu\text{m}$ und einer Strukturhöhe von $93,5 \mu\text{m}$. Die Resonanzfrequenz wurde aus Abbildung 6.51 bestimmt, der optimale Lastwiderstand gemäß (6.35).

Strukturhöhe	Belastende Masse				
	Resonanzfrequenz / optimaler Lastwiderstand				
$s_2=93,5 \mu\text{m}$	5 Gramm	10 Gramm	20 Gramm	50 Gramm	100 Gramm
	386,5 Hz 1,8 MOhm	280,2 Hz 2,5 MOhm	217,1 Hz 3,2 MOhm	188,8 Hz 3,6 MOhm	170,0 Hz 3,8 MOhm

Mit den jeweiligen Werten für den optimalen Lastwiderstand lässt sich nun die am Widerstand erzeugte Leistung gemäß (6.36) berechnen [241]:

$$P(m)_{Last} = \frac{1}{2} \cdot R(m)_{opt} \cdot \omega^2 \cdot Q_{Sens}^2 \quad (6.36)$$

mit

ω : Kreisfrequenz der Vibration $[\omega] = 1/\text{s}$
 Q_{Sens} : Ladungssensitivität $[Q_{Sens}] = \text{pC}$

Theoretisch sollte die erzeugte Leistung proportional zu $m^{\frac{3}{2}}$ ansteigen, sofern die jeweilige Probe nicht durch eine zu große Masse in Sättigung gerät. Die erzeugte Leistung für eine Probe

mit einer Strukturbreite von $1.000\ \mu\text{m}$ und einer Strukturhöhe von $93,5\ \mu\text{m}$ gemäß obiger Formel ist in Abbildung 6.56 dargestellt:

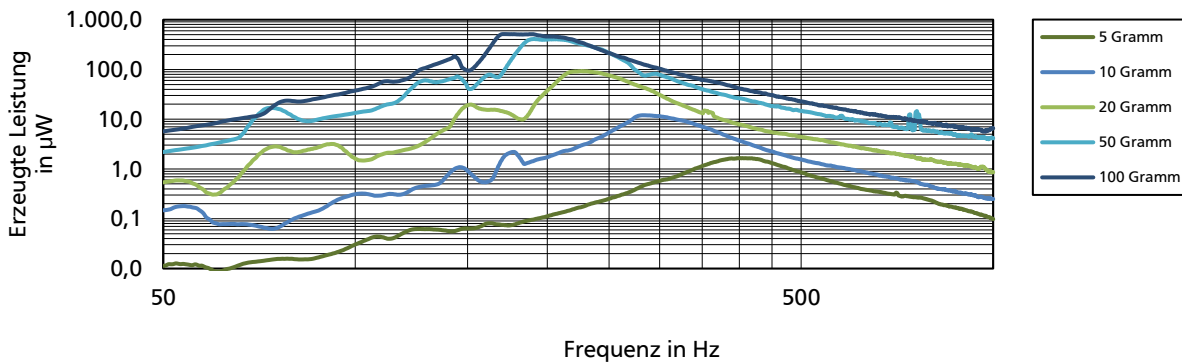


Abbildung 6.56: Berechnung der erzeugten Leistung gemäß (6.36) aus der gemessenen Ladungssensitivität für eine Probe mit einer Strukturbreite von $1.000\ \mu\text{m}$ und einer Strukturhöhe von $93,5\ \mu\text{m}$.

Die erzeugte Leistung hat ein Maximum von $0,51\ \text{mW}$ bei einer Masse von $100\ \text{Gramm}$ und einer Frequenz von ca. $170\ \text{Hz}$. Allerdings liegt die maximale Leistung bei einer Belastung von $50\ \text{Gramm}$ schon bei $0,41\ \text{mW}$ und fällt für leichtere Gewichte deutlich ab. Bei einer Masse von $5\ \text{Gramm}$ liegt die erzeugte Leistung nur noch bei ca. $2\ \mu\text{W}$. Dies lässt darauf schließen, dass eine optimale Energieumwandlung bei dieser Probe bei Lasten knapp von circa $50\ \text{Gramm}$ stattfindet und höhere seismische Massen eher zu einer Sättigung anstatt zum prognostizierten Anstieg führen. Um dies zu bestätigen wurde die maximal erzeugte Energie in Abbildung 6.57 über die seismische Masse aufgetragen und mit einer gemäß einer $m^{3/2}$ -Abhängigkeit berechneten Kurve verglichen.

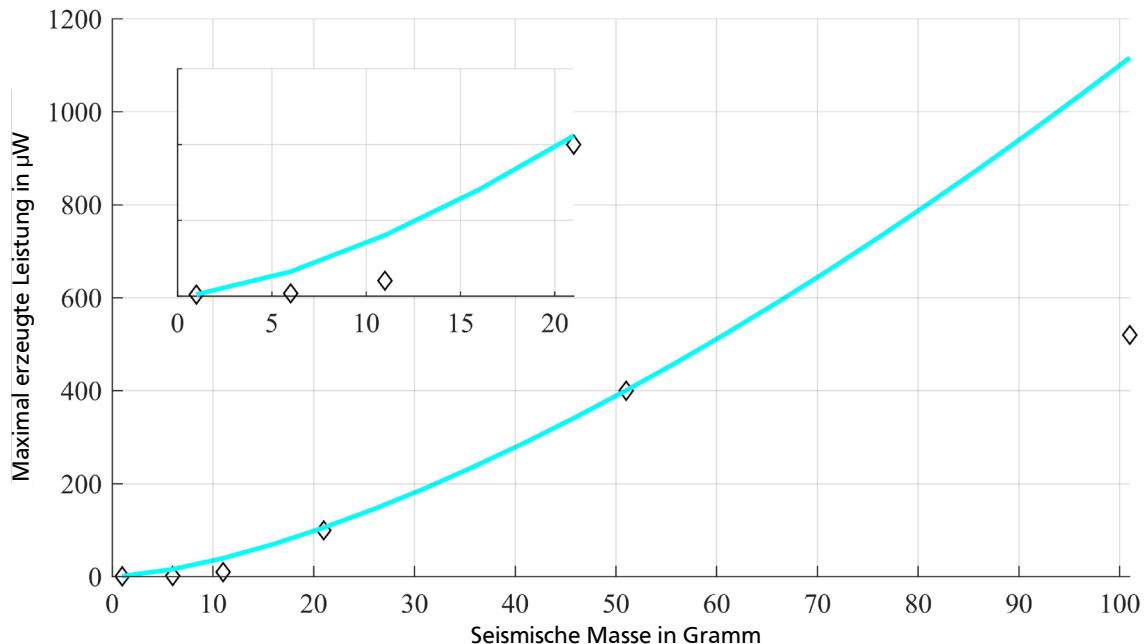


Abbildung 6.57: Maximum der erzeugten Energie an einem idealen Lastwiderstand für eine Probe mit einer Strukturbreite von $1.000\ \mu\text{m}$ und einer Strukturhöhe von $93,5\ \mu\text{m}$. Die Werte wurden aus der gemessenen Ladungssensitivität der jeweiligen Proben berechnet.

Für sehr kleine Massen unterhalb von $20\ \text{Gramm}$ sowie für große Massen oberhalb von $50\ \text{Gramm}$ scheint die Probe nicht dem theoretischen Verlauf von $m^{3/2}$ zu folgen (durchgehende

Linie), wohingegen der Bereich zwischen 20 und 50 Gramm dieser Näherung relativ gut entspricht. Dies deutet darauf hin, dass die Belastung der Probe mit 100 Gramm zu groß ist und eine optimale Energieübertragung bei niedrigeren Massen erfolgt.

Zur Kontrolle der berechneten Leistung wurde eine Leuchtdiode (*engl. light emitting diode, LED*) zwischen die beiden Anschlusskontakte des obigen Piezoelektreten geklemmt und das Frequenzspektrum von 50 – 500 Hz mit einer Masse von 100 Gramm bei einer Beschleunigung von 1 g abgefahren. Zu gewissen Frequenzen wurden Fotografien angefertigt, welche in Abbildung 6.58 zusammengefasst sind:

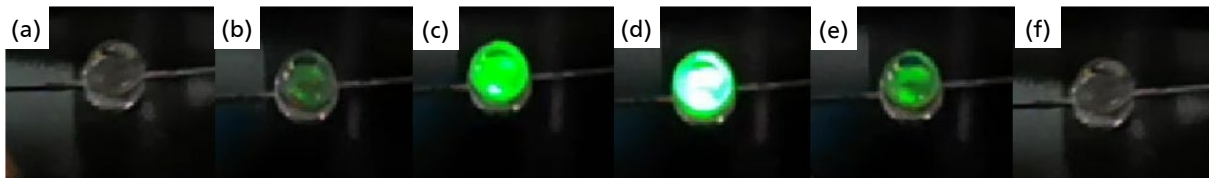


Abbildung 6.58: Kontrollmessung mit einer LED an einer Probe gemäß Abbildung 6.51. Die seismische Masse für diesen Versuch betrug 100 Gramm. Bilder (a) bis (f) stehen für Frequenzen von 50, 100, 150, 170, 300 und 500 Hz.

Ein deutliches Aufleuchten der LED ist um die Resonanzfrequenz von ca. 170 Hz zu erkennen, bei welcher 0,51 mW Leistung vom Piezoelektreten erzeugt werden. Da die Aufnahmen ohne einen zusätzlichen Gleichrichter angefertigt wurden und LEDs typischerweise eine Leistung im Bereich von Milli-Watt benötigen, erscheinen die obigen Messwerte plausibel. Eine Extrapolation dieser Messwerte für eine $3 \times 3 \text{ cm}^2$ große Probe würde somit bei einer seismischen Masse von unter 100 Gramm bei der Resonanz bereits eine Leistung von ca. 1 mW prognostizieren.



7 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit untersucht Eigenschaften und Anwendungen von Elektretmaterialien die sich durch Reduktion der Strukturgrößen vom makroskopischen in den mikro- bzw. nano-skopischen Raum ergeben. Motivation für diese Untersuchungen sind Skalierungseffekte, die ein positives Verhalten bei der Miniaturisierung elektrostatischer Strukturen voraussagen. Dies führt dazu, dass sowohl die elektrostatische Kraft auf Körper, aber auch die Leistungsausbeute von auf elektrostatischen Effekten beruhenden Energiewandlern, im Zuge einer Miniaturisierung zunehmen. Besonders stark macht sich dies bemerkbar, wenn volumenbezogene Kenngrößen herangezogen werden. Die untersuchten Bereiche zeigen vielversprechende Möglichkeiten auf, die einen verbreiteten Einsatz von miniaturisierten Elektretmaterialien empfehlen.

7.1 Zusammenfassung und Diskussion

Im Folgenden werden nun zunächst die wichtigsten Ergebnisse der jeweiligen Kapitel zusammengefasst und diskutiert, sodass im Anschluss zu den einzelnen Bereichen ein Ausblick gegeben werden kann. Eine Eingliederung der Kapitel in die untersuchten Größenordnungsbereiche wurde bereits in Abschnitt 1.3 vorgenommen.

7.1.1 Charakterisierung der Ladungsverteilung in nano-skaligen Dünnschicht-Elektretmaterialien

In diesem Kapitel wurde eine Methode zur Messung des Potentials entlang der zy-Ebene eines PECVD-ONO Mehrschichtelektreten entwickelt. Solche Mehrschicht-Elektretmaterialien sind aufgrund ihres Aufbaus für besonders gute Ladungsspeicherfähigkeit bekannt. Jedoch ist es mit konventionellen Methoden zur Charakterisierung von Elektretmaterialien nicht möglich, solche Mehrschichtsysteme mit Strukturgrößen im Bereich von wenigen 100 nm zu untersuchen. Um diese Mehrschichtsysteme besser verstehen zu können, wurde eine neue Methode entwickelt, die sich die hohe Auflösungsfähigkeit eines Raster-Kraft-Mikroskops zunutze macht. Dabei findet die Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie Anwendung, um elektrostatische Potentiale mit einer Auflösung von unter 100 nm zu visualisieren. Die Fähigkeit der Methode, Informationen über die Position der Ladung im Material zu erhalten, konnte durch theoretische Betrachtungen sowie Finite-Elemente-Simulationen der Feldverteilung bestätigt werden. An einem durch plasmaunterstützter Gasphasenabscheidung hergestellten Mehrschicht-Modellsystem, welches mit der Corona-Methode aufgeladen wurde, erfolgten anschließend Messungen. Um ein tieferes Eindringen der Ladungen in das Mehrschichtsystem zu bewirken, wurden die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert. Anschließend wurden erneut Messungen an den temperierten Proben durchgeführt, um eine Verschiebung der Ladung und somit auch des Ladungsschwerpunktes zu überprüfen. Durch Analyse der gemessenen Potentiale entlang der z-Achse des Materials in den jeweiligen Schichten, konnte in Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen eine Ladungsbewegung zur ersten Grenzschicht nachgewiesen werden. Somit ermöglicht diese neue Methode erstmals eine hochauflösende Untersuchung der Ladungsverteilung in nano-skaligen Mehrschichtelektreten und bietet sich als Ergänzung zu konventionellen Methoden an, die nicht in diesen Auflösungsbereich vordringen können. Mithilfe dieser Methode konnte nachgewiesen werden, dass sich durch thermische Anregung Ladung von der Oberseite des Materials ins Materialinnere bewegt und dort an einer Grenzschicht gespeichert wurde. Eine Simulation zeigte, dass die Position der Messspitze der KPFM-Methode, 30 nm über der Probenoberfläche, ein ausreichend genaues Bild über den Potenzialverlauf im

Inneren der Probe gibt. So konnte eine Betrachtung der Vorgänge im Material anhand des tatsächlich gemessenen Potenzials dargestellt werden. Eine Etablierung dieser Methode mit einer gesteigerten Auflösung könnte die Möglichkeit eröffnen, Speicherstellen in Mehrschichtelektreten räumlich aufgelöst zu untersuchen, was für eine Optimierung der Ladungsspeichereigenschaften nützlich ist.

7.1.2 Nano-strukturierte Elektretmaterialien

Die direkte und indirekte Nano-Strukturierung von Elektretmaterialien war Kernthema dieses Kapitels. Mit der Spitze eines Rasterkraftmikroskops wurden positive und negative Ladungen lokal in dielektrische Dünnschichtmaterialien injiziert und anschließend mit der Kelvin-Sonden-Kraft-Mikroskopie sichtbar gemacht. So konnten durch den Einsatz dieses Verfahrens lokal, mit einer Auflösung von ca. 150 nm, positive und negative Ladungen in eine PMMA-Dünnschicht injiziert werden. Durch einen Nanoxerografie-Prozess konnten anschließend negativ geladene Gold-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 2-10 nm gezielt auf diese Strukturen abgeschieden werden. Die hergestellten Linien-Strukturen aus Nanopartikeln hatten Strukturgrößen ab ca. 200 nm Breite und mehreren 10 μm Länge, wobei auch großflächige Strukturen von mehreren 100 μm^2 hergestellt werden konnten. Als besonderer Vorteil des hier vorgestellten Prozesses, welcher mit Nanopartikeln arbeitet die per Laser-Ablation hergestellt wurden, stellt sich die sehr niedrige Anzahl an falsch abgeschiedenen Partikeln heraus, welche teilweise bei lediglich 0,1 Partikel/ μm^2 lag.

Diese Strukturen bilden wiederum die Basis für zwei neuartige Strukturierungs-Prozesse zur Herstellung von polymeren und metallischen Nano- und Mikrostrukturen. Das erste Verfahren nutzt das geänderte thermische Zersetzungsverhalten von PMMA sobald dieses in Kontakt mit Nanopartikeln kommt. So können PMMA-Dünnschichten mit diesem Verfahren maskenlos und ohne den Einsatz von Reinraumtechnik im Mikrometerbereich strukturiert werden. Im Laboreinsatz kann diese Methode eine Alternative zur klassischen Fotolithografie darstellen. Im zweiten Verfahren werden lokal abgeschiedene Gold-Nanopartikel aufgeschmolzen, um leitfähige Nanostrukturen herzustellen. Da der Schmelzpunkt von nano-skalierten Partikeln weit unter dem von klassischen Festkörpern liegt, kann das Gold aufschmelzen, ohne die darunterliegende polymere Dünnschicht zu beschädigen. Beide Verfahren sind zurzeit nur im kleinen Maßstab mithilfe eines AFM erforscht, bieten jedoch das Potenzial großflächig umgesetzt zu werden. Durch den Einsatz von elektrischem Mikro- und Nanokontaktstempeln ist es jedoch möglich diese Methoden in größerem Maßstab für Strukturen von einigen 10 cm^2 einzusetzen. Somit eignen sich die präsentierten Technologien zur schnellen Herstellung von Nano- und Mikrostrukturen, ohne dass eine aufwendige Prozessierung oder kostenintensives Equipment notwendig ist.

7.1.3 Mikro-strukturierte Elektretmaterialien

In Kapitel 6 wurde die Miniaturisierung und Mikrostrukturierung von FEP-Folien zur Optimierung von Piezoelekturen, welche für die Umwandlung von mechanischer Bewegungsenergie in elektrisch nutzbare Energie verwendet werden, besprochen. Mit Hilfe von Piezoelekturen ist es möglich, die positiven Eigenschaften piezoelektrischer Keramiken auf polymere Materialien zu übertragen, ohne deren negative Eigenschaften wie teure Prozessierung und Brüchigkeit zu übernehmen. Um die volumenbezogene Leistungsdichte dieser Piezoelekture zu erhöhen, wurde die Miniaturisierung der Strukturgrößen dieser Materialien in den Mikrometerbereich theoretisch und anwendungsbezogen untersucht. Eine theoretische Betrachtung der zu erwartenden Eigenschaften zeigte, dass sowohl für bipolare als auch für unipolare Modellsysteme die Leistungsfähigkeit als Sensorelement mit kleineren Strukturgrößen zunimmt. Es zeigt sich weiterhin, dass beide Systeme eine ähnliche Leistungscharakteristik besitzen, jedoch im unipolaren

Fall die Ladung stabiler ist. Ebenfalls weist der unipolare Fall eine höhere volumenbezogene Leistungsdichte sowie eine höhere spezifische Kapazität auf, was für mögliche Anwendungen vorteilhaft ist. Da die etablierten Fertigungsverfahren jedoch nicht in der Lage sind, auf einfache Weise laterale Strukturgrößen unter 500 µm sowie vertikale Strukturgrößen unter 100 µm herzustellen, wurde ein Mikro-System-Technik-basierter Ansatz zur Herstellung von mikro-strukturierten Piezoelekturen entwickelt. Durch die Weiterentwicklung des etablierten Thermoforming-Verfahrens konnten alle Strukturgrößen der Piezoelekture, sowohl vertikal als auch lateral, mit einer Genauigkeit von wenigen Mikrometern hergestellt werden. Dafür wurde die Vorlage für das Thermoformen, auch Master genannt, aus einem bis zu 250 µm dicken Fotolack hergestellt. Das thermische Verschweißen der Folien, welches aufgrund der hohen Temperaturen den Fotolack-Master beschädigen könnte, wurde durch alternative Prozesse wie integrierte Mikro-Heizer oder einem neuartigen Laser-Schweiß-Prozess ersetzt. Somit stellt sich die Miniaturisierung im Hinblick auf einen industriellen Einsatz als doppelter Vorteil heraus, da sie sowohl einen geringeren Volumenverbrauch als auch eine erhöhte volumenbezogene Leistungsdichte mit sich bringt. Dies prädestiniert diese Technologie für den Einsatz in mobilen Anwendungen.

Unipolare Piezoelekture mit lateralen Strukturgrößen zwischen 300 µm und 1.000 µm sowie einer vertikalen Strukturgröße von ca. 90 µm wurden anschließend auf ihre Ladungssensitivität untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass deren Resonanzfrequenz sich mit der Verkleinerung der Strukturgrößen zu höheren Werten verschiebt. Gleichzeitig reduziert sich die Ladungssensitivität, da die Strukturen mechanisch härter sind. Weiterhin wurden die vertikalen Strukturgrößen von Piezoelekturen im Bereich von ca. 90 µm bis hin zu ca. 30 µm reduziert. Entgegen der erwarteten Steigerung der Ladungssensitivität, zeigte sich im untersuchten Gewichtsbereich eine Reduktion der Ladungssensitivität, was sich auch bei der erzeugten Energie im Energy-Harvesting Einsatz widerspiegelt. Diese Verschlechterung kann durch mehrere Faktoren, wie eine geringere Folienelongation im Thermoforming-Prozess, eine erhöhte Luftdämpfung sowie ungenügende Aufladung der Materialien begründet werden. Trotzdem zeigen die Proben mit einer Fläche von 2x2 cm² und einer vertikalen Strukturgröße von ca. 90 µm bereits sehr gute Werte, sodass bei einer Belastung mit 100 Gramm und einer Beschleunigung von 1 g für diese Proben Energiewerte von ca. 0,5 mW bei der Resonanzfrequenz erzeugt werden können.

7.2 Ausblick

Da in dieser Arbeit drei verschiedene Größenordnungsbereiche betrachtet wurden, gibt es entsprechend unterschiedliche Ausblicke. Im Folgenden wird zu jedem Größenordnungsbereich ein Ausblick gegeben, der Optimierungsmöglichkeiten und zukünftige Anwendungsfelder der jeweiligen Methoden nennt.

7.2.1 Auflösungsverbesserung bei der Bestimmung des Ladungsschwerpunktes durch Entfaltung von KPFM-Messungen

Auch wenn die Ergebnisse der Methode klar zu interpretieren sind, so wird die Analyse bei noch dünneren Schichten tendenziell schwieriger. Erste denkbare Verbesserungen, um eine höhere Auflösung und damit einhergehend eine genauere Detektion zu erreichen, sind der Einsatz von ultrafeinen Spitzen [290], Spitzen mit Nanopartikeln [291] oder chemisch modifizierten Spitzen [292]. Darüber hinaus erlaubt der Einsatz von Algorithmen zur Entfaltung der KPFM-Messsignale, wie von Machleidt et al. [293] oder Cohen et al. [294] vorgeschlagen, die Ladungsdichte sowie die Position der Ladung im Material genauer zu quantifizieren. Aus messtechnischer Sicht stellen die mit einem AFM gemessenen Daten stets eine Faltung zwischen der

Topografiefunktion und der Spitzenfunktion dar. Sofern die exakte Geometrie eine Messspitze als Spitzenfunktion PSF abgebildet werden kann, ist es mathematisch möglich, die tatsächliche Topografie τ_{real} aus der gemessenen Topografie τ_{mess} nach (7.01) zu rekonstruieren.

$$\tau_{real} = PSF^{-1} * (\tau_{mess} - n) \quad (7.01)$$

mit

n : Rauschen des Messgeräts

Dieses Verfahren wird zusätzlich aufwändiger, sofern nicht nur die Topografie, sondern auch die Potenziale betrachtet werden. Jedoch könnten mit oben genannten Algorithmen und den richtigen Teststrukturen zur Bestimmung der Spitzengeometrie [295], die Auflösung und somit die Fähigkeiten der hier vorgestellten Methode weiter verbessert werden. So könnten beispielsweise auch unterschiedliche Speicherstellen für negative und positive Ladungen analysiert werden. Somit eignet sich diese Methode gut für weitere Untersuchungen, welche genaueren Aufschluss über die Ladungsspeichereigenschaften in anorganischen Mehrschichtelektreten liefern können. Allerdings muss auch ein Vergleich mit konventionellen Methoden herangezogen werden, welche durch neuere Messtechnik langsam auch in den Größenordnungsbereich vorstoßen können [296].

7.2.2 Anwendungen von lokal abgeschiedenen Nanopartikel-Strukturen

Die zwei Rapid-Prototyping Anwendungen weisen ein großes Potenzial für die einfache Herstellung von Nano- und Mikro-Strukturen auf. So können diese Verfahren im klassischen Laborbetrieb, ohne aufwändige Prozessierung in einem Reinraum, angewandt werden. Zusätzlich können durch den Einsatz des elektrischen Mikrokontaktstempelns im $e\text{-}\mu\text{CP}$ -Verfahren auch großflächige Nanostrukturierungen durchgeführt werden. Weitere Herausforderungen bestehen darin, durch ein verändertes Probenlayout die elektrisch leitfähigen Strukturen in Bezug auf ihre Eigenschaften zu charakterisieren.

Als zusätzliche Anwendung kann auch die gezielte Beeinflussung des Zellwachstums durch Gold-Nanopartikel sein. Erste Arbeiten zeigen bereits das Potenzial dieser Methode [297]. Mit den hier verwendeten Nanopartikeln können Beeinflussung der Zellen durch die Funktionalisierung der Nanopartikel ausgeschlossen werden, sodass das Wachstum einzig durch die geänderte Topografie der Nanopartikel initiiert wird.

7.2.3 Anwendungen miniaturisierter Piezoelektrete

Das vorgestellte Verfahren zur Herstellung miniaturisierter Piezoelektrete weist deutliche Vorteile gegenüber anderen Verfahren auf, sofern die Flexibilität für weitere Optimierung im Fokus steht. So können in weiteren Untersuchungen MEH oder Sensoren auf Basis der Piezoelektrete hergestellt werden. Ebenfalls ist es möglich, einfache Elektronik direkt an die Piezoelektrete anzuschließen. Die auftretenden Probleme bei der Herstellung der miniaturisierten Piezoelektrete, können zunächst durch einen alternativen Prozess der Thermoforming-Master-Herstellung umgangen werden. Indem der Fotolack durch mikrostrukturierte Silizium-Wafer ersetzt wird, können thermisch stabile und gleichermaßen sehr glatte Thermoforming-Master hergestellt werden. Hierfür könnten $\langle 110 \rangle$ orientierte Silizium-Wafer zunächst in einem Oxidations-Prozess mit einer wenige 10 nm dicken Schicht thermischen Oxids überzogen werden. Mit einer Fotolack-Maskierung könnte diese Schicht in einem nachgelagerten Ätz-Prozess, beispielsweise mit Flußsäure, lokal weggeätzt werden, sodass das darunterliegende Silizium freiliegt. Dieses könnte anschließend mit einer Kalium-Hydroxid-Lösung anisotrop geätzt werden. Im

Gegensatz zur Fotolack-Strukturierung könnten so exakt rechtwinklige Gräben hergestellt werden, deren Tiefe über die Ätzzeit ebenfalls genau eingestellt werden könnte. Solche Master würden sowohl die Applikation der FEP-Folien vereinfachen als auch die Herstellung und das Bonden von bipolaren Piezoelekturen mit zwei Kavitäten erleichtern. Eine schematische Zeichnung dieses Herstellungs-Prozesses ist in nachfolgender Abbildung 7.01 dargestellt:

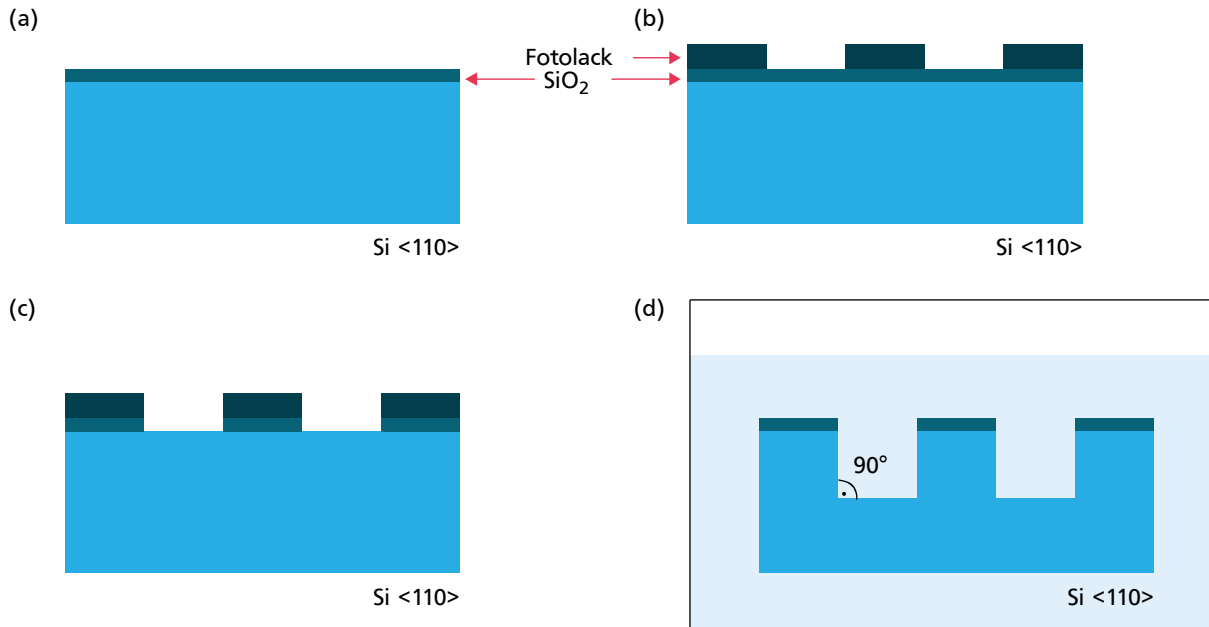


Abbildung 7.01: Schematische Darstellung zur Herstellung von Thermoforming-Mastern aus anisotrop geätzten Silizium-Wafern. Nachdem in (a) eine wenige 10 nm dicke Schicht thermisches Oxid auf dem Wafer erzeugt wurde, folgt in (b) die Applikation sowie Strukturierung einer Fotolack-Maskierung. Diese dient in (c) als Ätzmaskierung, sodass das darunterliegende Oxid lokal geöffnet werden kann um in (d) anisotrop geätzt zu werden. Der so prozessierte Thermoforming-Master weist weitreichende Vorteile gegenüber der Fotolack aus, welche sich vor allem aus dessen hervorragender Homogenität sowie thermischer Stabilität ergeben.

Für eine industrielle Herstellung von Piezoelekturen in großem Maßstab sind die hier vorgestellten Ansätze jedoch nicht geeignet, da dafür ein Rollen-Prozess unumgänglich ist.

7.2.3.1 Multiresonante Piezoelekture durch laterale Miniaturisierung

Auch wenn die laterale Miniaturisierung die Ladungssensitivität der Piezoelekture verringert, stellt ihre Möglichkeit der Beeinflussung der Resonanzfrequenz einen sehr anwendungsspezifischen Vorteil dar. Obwohl es denkbar ist, mehrere Piezoelekture mit unterschiedlichen lateralen Strukturgrößen zu stapeln, ergeben sich durch solch ein Verfahren viele nicht genutzte Freiräume. Beim Stapeln von gleich strukturierten Piezoelekturen ist es möglich, den verfügbaren Platz optimal auszunutzen. Dies würde jedoch bedeuten, dass stets nur eine Strukturgröße und somit eine definierte Resonanzfrequenz der gesamten Struktur verfügbar ist. Sofern aber durch die Anwendung ein breitbandiges Verhalten gefordert wird, ist es sinnvoll dies durch unterschiedliche laterale Strukturgrößen in einem Piezoelektret zu erzielen. Dies würde für MEH-Anwendungen, wie beispielsweise am menschlichen Handgelenk, ein effizientes Stapeln und eine hohe Energieausbeute ermöglichen. Einen möglichen multiresonanten Aufbau eines bipolaren Piezoelekturen zeigt Abbildung 7.02:

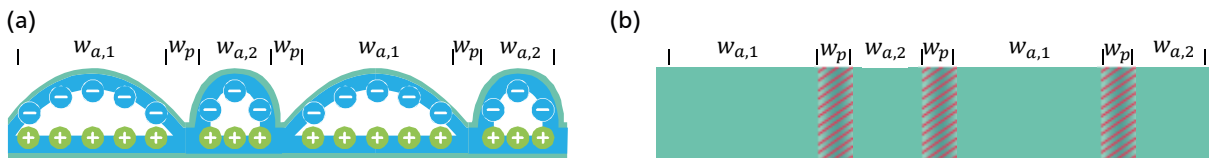


Abbildung 7.02: Schematische Darstellung eines multiresonanten Piezoelektreten mit unterschiedlichen lateralen Strukturgrößen $w_{a,1}$ und $w_{a,2}$ sowie reduzierten Zwischenräumen w_p . (a) zeigt einen möglichen Querschnitt, (b) zeigt die Draufsicht. Die verschweißten passiven Bereiche sind schraffiert dargestellt.

7.2.3.2 Analyse des mechanischen Verhaltens von Piezoelektreten

Abschließend stellt die detaillierte Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der miniaturisierten Piezoelektrete ebenfalls ein spannendes Forschungsfeld dar. Während das mechanische Verhalten anderer Piezoelektrete bereits durch geschlossene Formeln beschrieben werden kann [236], gibt es noch keine mathematische Beschreibung der mechanischen Eigenschaften für die hier produzierten Systeme. Erste Ansätze liefern zwar für dickere Systeme gute Näherungswerte, für miniaturisierte Systeme sind die berechneten Werte jedoch nicht realistisch [298]. Die Form der erzeugten Kavität sowie die Luftdämpfung im miniaturisierten Luftspalt werden dabei die entscheidenden Parameter, die über das resultierende Youngs-Modul bestimmen. Durch die hier vorgestellte Technologie ist es nun möglich exakte Strukturgrößen herzustellen, welche dann mechanisch, beispielsweise durch Messungen mit einem Rheometer, charakterisiert werden können [299]. Ziel dieser Untersuchungen ist ein Optimum für die Anwendung als Sensor oder als Energy-Harvester festzustellen, sodass es volumenbezogen einen optimalen Aufbau der Kavität und eine Anzahl an Lagen gibt. Dies wird mögliche Anwendungen in zukünftigen IOT-Geräten deutlich leichter machen, da es für das jeweilige Design stets eine optimale Strukturgröße gibt. Um die gewonnenen Daten direkt verarbeiten zu können, wurde bereits eine MATLAB-basierte Software Lösung programmiert, mit der unterschiedliche mechanische Modelle zur Berechnung des d_{33} -Koeffizienten herangezogen werden können. Ausschnitte dieser Software finden sich in Anhang B.

Literaturverzeichnis

- [1] N. Hooftman, M. Messagie, J. V. Mierlo und T. Coosemans, „A review of the European passenger car regulations – Real driving emissions vs local air quality,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 1, pp. 1-21, 2018.
- [2] K. Buchanan, R. Russo und B. Anderson, „The question of energy reduction: The problem(s) with feedback,“ *Energy Policy*, Bd. 77, pp. 89-96, 2015.
- [3] R. Ruparathna, K. Hewage und R. Sadiq, „Improving the energy efficiency of the existing building stock: A critical review of commercial and institutional buildings,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Bd. 53, pp. 1032-1045, 2016.
- [4] J. G. Pausas und J. E. Keeley, „A Burning Story: The Role of Fire in the History of Life,“ *BioScience*, Bd. 59, pp. 593-601, 2009.
- [5] P. Iversen und D. J. Lacks, „A life of its own: The tenuous connection between Thales of Miletus and the study of electrostatic charging,“ *Journal of Electrostatics*, Bd. 70, pp. 309-311, 2012.
- [6] Museum für Energiegeschichte(n), *Die Entdeckung der Elektrizität - Bernstein, Blitz und Batterie*, <https://www.energiegeschichte.de/>, 2011, (besucht am 29.11.2018).
- [7] C. Gordon, „The Lodestone and the Understanding of Matter in Seventeenth Century England,“ *Philosophy of Science*, Bd. 4, pp. 75-95, 1937.
- [8] T. S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, Chicago, Illinois: University of Chicago Press, 1996.
- [9] R. A. Millikan, „On the Elementary Electrical Charge and the Avogadro Constant,“ *The Physical Review*, Bd. 2, pp. 109-143, 1913.
- [10] T. A. Edison, „On the Phenomena of Heating Metals in Vacuo by Means of an Electric Current,“ *Proceedings of the American Association for the Advancement of Science*, Bd. 28, pp. 173-178, 1880.
- [11] J. C. Maxwell, „A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field,“ *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Bd. 155, pp. 459-512, 1865.
- [12] J. Lewiner, „Space Charge and Polarization in Insulators: a Long History with a Promising Future,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 17, pp. 1096-1105, 2010.
- [13] G. M. Sessler, *Electrets*, Bd. 1, Morgan Hill, USA: Laplacian Press, 1998.
- [14] A. G. Mikerov, „From history of Electrical Engineering: Electricity and Magnetism in Old, Middle Ages and Renaissance,“ *Proceedings of the Russia North West Section*, pp. 1-3, 2012.
- [15] F. R. S. Du Fay, „A letter from Mons. Du Fay, F. R. S. and the Royal Academy of Sciences at Paris, to his Grace Charles Duke of Richmond and Lenox, concerning electricity,“ *Phil. Trans.*, Bd. 38, pp. 258-266, 1733.
- [16] W. B. Jensen, „The Origins of Positive and Negative in Electricity,“ *Journal of Chemical Education*, Bd. 82, pp. 988-989, 2005.
- [17] A. K. T. Assis, J. E. A. Ribeiro und A. Vannucci, „The field concepts of Faraday and Maxwell,“ *Trends in Physics - Festschrift in Homage to Prof. Jose Maria Filardo Bassalo*, pp. 31-38, 2009.
- [18] C. A. Coulomb, *Collection de Memoires Relatifs a la Physique*, Bd. 1, Paris: Societe Francaise de Physique, 1884.

-
- [19] J. J. Thomson, „Cathode Rays,“ *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Bd. 44, pp. 293-316, 1987.
- [20] R. A. Millikan, „The Isolation of an Ion, a Precision Measurement of its Charge, and the Correction of Stokes's Law,“ *The Physical Review*, Bd. 32, pp. 349-397, 1911.
- [21] W. Raith, *Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 2: Elektromagnetismus*, Berlin, New York: Walter de Gruyter, 2006.
- [22] P. S. Ramsay, „Heinrich Hertz, the Father of Frequency,“ *The Neurodiagnostic Journal*, Bd. 53, pp. 3-26, 2013.
- [23] I. M. Ross, „The Invention of the Transistor,“ *Proceedings of the IEEE*, Bd. 86, pp. 7-28, 1998.
- [24] W. S. N. Trimmer, „Microrobots and Micromechanical Systems,“ *Sensors and Actuators*, Bd. 19, pp. 267-287, 1989.
- [25] F. Paschen, „Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz,“ *Annalen der Physik*, Bd. 273, pp. 69-75, 1889.
- [26] V. Babrauskas, „Arc Breakdown in Air Over Very Small Gap Distances,“ *Interflam 2013 – Proc.*, pp. 1489-1498, 2013.
- [27] M. Eguchi, „On Dielectric Polarisation,“ *Proceedings of the Physico-Mathematical Society of Japan*, Bd. 1, pp. 326-331, 1919.
- [28] A. Gemant, „Recent investigations on electrets,“ *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Bd. 7, pp. 929-952, 1935.
- [29] V. N. Kestelmann, L. S. Pinchuk und V. A. Goldade, *Electrets in Engineering*, Berlin: Springer, 2000.
- [30] E. Ivers-Tiffée und W. von Münch, *Werkstoffe der Elektrotechnik*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2007.
- [31] J. W. McPherson, J. Kim, A. Shanware, H. Mogul und J. Rodriguez, „Trends in the Ultimate Breakdown Strength of High Dielectric-Constant Materials,“ *IEEE Transactions on Electron Devices*, Bd. 50, pp. 1771-1778, 2003.
- [32] V. Leonov, C. van Hoof, M. Goedbloed und R. van Schaijk, „Charge Injection and Storage in Single-Layer and Multilayer Inorganic Electrets Based on SiO₂ and Si₃N₄,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 19, pp. 1253-1260, 2012.
- [33] M. Crain, „Multilayer Electret Activated by Direct Contact Silicon Electrode,“ Dissertation, Universität Louisville, 2014.
- [34] H. Xiao, *Introduction to Semiconductor Manufacturing Technology*, 2. Hrsg., Washington DC, USA: SPIE Press, 2012.
- [35] H. Amjadi, „Investigations on Charge Storage and Transport in Plasma-deposited Inorganic Electrets,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 6, pp. 236-241, 1999.
- [36] R. Kressmann, G. M. Sessler und P. Günther, „Space-charge Electrets,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 3, pp. 607-623, 1996.
- [37] Globisch, S. et al., *Lehrbuch Mikrotechnologie - für Ausbildung, Studium und Weiterbildung*, München: Carl Hanser Verlag, 2011.
- [38] Z. Chen, Z. Lv und J. Zhang, „PECVD SiO₂/Si₃N₄ Double Layers Electrets on Glass Substrate,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 15, pp. 915-919, 2008.
- [39] R. Gerhard-Multhaupt, *Electrets*, Bd. 2, Morgan Hill, USA: Laplacian Press, 1999.

-
-
- [40] Z. Xia, A. Wedel und R. Danz, „Charge Storage and its Dynamics in Porous Polytetrafluoroethylene (PTFE) Film Electrets,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 10, pp. 102-108, 2003.
- [41] S. Boisseau, G. Despesse und B. Ahmed Seddik, „Electrostatic Conversion for Vibration Energy Harvesting,“ in *Small-Scale Energy Harvesting*, London, United Kingdom, IntechOpen, 2012, pp. 91-134.
- [42] H.-W. Lo und Y.-C. Tai, „Parylene-based electret power generators,“ *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Bd. 18, p. 10406 (8pp), 2008.
- [43] J. J. Cole, C. R. Barry, R. J. Knuesel, X. Wang und H. O. Jacobs, „Nanocontact Electrification: Patterned Surface Charges Affecting Adhesion, Transfer, and Printing,“ *Langmuir*, Bd. 27, pp. 7321-7329, 2011.
- [44] J. Kyminsis, C. Kendall, J. A. Paradiso und N. Gershenfeld, „Parasitic power harvesting in shoes,“ *2nd International Symposium on Wearable Computers*, p. 132, 1998.
- [45] W. Hsieh, T. Hsu und Y. Tai, „A micromachined thin-film Teflon electret microphone,“ *Proceedings of International Solid State Sensors and Actuators Conference*, pp. 425-428, 1997.
- [46] B.-X. Xu, H. von Seggern, S. Zhukov und D. Gross, „An internal-variable-based interface model for the charging process of ferroelectrets,“ *European Journal of Mechanics A / Solids*, Bd. 48, pp. 97-111, 2014.
- [47] S. S. Bamji, K. J. Jao und M. M. Perlmann, „Polymer electrets corona charged at high temperature,“ *Journal of Electrostatics*, Bd. 6, pp. 373-379, 1979.
- [48] M. Paajanen, M. Wegener und R. Gerhard-Multhaupt, „Understanding the role of the gas in the voids during corona charging of cellular electret films - a way to enhance their piezoelectricity,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 34, pp. 2482-2488, 2001.
- [49] E. Fukada, „History and Recent Progress in Piezoelectric Polymers,“ *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Bd. 47, pp. 1277-1290, 2000.
- [50] G. F. Ferreira und M. T. Figueiredo, „Corona Charging of Electrets - Models and Results,“ *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Bd. 27, pp. 719-738, 1992.
- [51] Y. Sakane, Y. Suzuki und N. Kasagi, „The development of a high-performance perfluorinated polymer electret and its application to micro power generation,“ *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Bd. 18, p. 104011 (6pp), 2008.
- [52] O. Kazuyoshi, N. Sato, T. Sakata, J. Kodate und Y. Jin, „Vibrational Energy Harvesting with Microelectromechanical System Technology,“ *NTT Technical Review*, Bd. 11, pp. 1-6, 2013.
- [53] J. A. Giacometti, S. Fedosov und M. M. Costa, „Corona Charging of Polymers: Recent Advances on Constant Current Charging,“ *Brazilian Journal of Physics*, Bd. 29, pp. 269-279, 1999.
- [54] X. Zhong-fu, D. Hai, Y. Guo-mao, L. Ting-ji und S. Xi-min, „Constant-current Corona Charging of Teflon PFA,“ *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Bd. 26, pp. 35-41, 1991.
- [55] L. Tingji und G. M. Sessler, „An experimental study of charge distributions in electron-beam irradiated polypropylene films,“ *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Bd. 26, pp. 228-235, 1991.
- [56] R. Young, T. Templeton, L. Roussel, I. Gestmann, G. van Veen, T. Dingle und S. Henstra, „Extreme High-Resolution SEM: A Paradigm Shift,“ *Microscopy Today*, Bd. 16, pp. 24-28, 2008.
- [57] G. M. Sessler, „Charge Dynamics in Irradiated Polymers,“ *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, Bd. 27, pp. 961-973, 1992.
-

-
- [58] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Second Edition, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1998.
- [59] R. Scipioni, P. S. Jørgensen, D.-T. Ngo, S. B. Simonsen, Z. Liu, K. J. Yakal-Kremski, H. Wang, J. Hjelm, P. Norby, S. A. Barnett und S. H. Jensen, „Electron microscopy investigations of changes in morphology and conductivity of LiFePO₄/C electrodes,“ *Journal of Power Sources*, Bd. 307, pp. 259-269, 2016.
- [60] M. W. Williams, „Triboelectric charging of insulating polymers – some new perspectives,“ *AIP Advances*, Bd. 2, p. 010701 (9 pp), 2012.
- [61] Y. J. Kim, J. Lee, S. Park, C. Park, C. Park und H.-J. Choi, „Effect of the relative permittivity of oxides on the performance of triboelectric nanogenerators,“ *RSC Advances*, Bd. 7, p. 49368–49373, 2017.
- [62] L. S. McCarty und G. M. Whitesides, „Electrostatic Charging Due to Separation of Ions at Interfaces: Contact Electrification of Ionic Electrets,“ *Angewandte Chemie - International Edition*, Bd. 47, pp. 2188-2207, 2008.
- [63] K. Makasheva, B. Despax, L. Boudou, C. Laurent und G. Teyssedre, „A Discussion on the likely Mechanisms for Dielectric Charging in AFM,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 1-4, 2010.
- [64] K. Makasheva, C. Villeneuve-Faure, C. Laurent, B. Despax, L. Boudou und G. Teyssedre, „Dielectric charging by AFM in tip-to-sample space mode: overview and challenges in revealing the appropriate mechanisms,“ *Nanotechnology*, Bd. 26, p. 295704 (11 pp), 2015.
- [65] X. J. Zhao, G. Zhu, Y. J. Fan, H. Y. Li und Z. L. Wang, „Triboelectric Charging at the Nanostructured Solid/Liquid Interface for Area-Scalable Wave Energy Conversion and Its Use in Corrosion Protection,“ *ACS Nano*, Bd. 9, pp. 7671-7677, 2015.
- [66] A. Imburgia, P. Romano, M. Caruso, F. Viola, R. Miceli, E. Sanseverino, A. Madonia und G. Schettino, „Contributed Review: Review of thermal methods for space charge measurement,“ *Review of Scientific Instruments*, Bd. 87, p. 111501 (8 pp), 2016.
- [67] A. Imburgia, R. Miceli, E. Sanseverino, P. Romano und F. Viola, „Review of Space Charge Measurement Systems: Acoustic, Thermal and Optical Methods,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 23, pp. 3126-3142, 2016.
- [68] G. Ala, M. Caruso, V. Cecconi, S. Ganci, A. Imburgia, R. Miceli, P. Romano und F. Viola, „Review of Acoustic Methods for Space Charge Measurement,“ *AET International Annual Conference*, pp. 1-6, 2015.
- [69] A. Mellinger, „Charge Storage in Electret Polymers: Mechanisms, Characterization and Applications,“ TU Potsdam, Habilitationsschrift, 2004.
- [70] F. C. Gonzales, „Charge-Storage Mechanisms in Polymer Electrets,“ Dissertation, TU Potsdam, 2006.
- [71] D. P. Erhard, D. Lovera, C. von Salis-Soglio, V. Altstädt und H. W. Schmidt, „Recent Advances in the Improvement of Polymer Electret Films,“ in *Complex Macromolecular Systems II. Advances in Polymer Science*, Berlin, Heidelberg, Springer, 2010.
- [72] J. D. Brodribb, D. O'Colmain und D. M. Hughes, „The theory of photon-stimulated current spectroscopy,“ *Journal of Physics D*, Bd. 8, pp. 856-862, 1975.
- [73] M. A. Noras, *Charge Detection Methods for Dielectrics – Overview*, www.trekinc.com, 2013, (besucht am 17.01.2019).
- [74] S. B. Lang und D. K. Das-Gupta, „A technique for determining the polarization distribution in thin polymer electrets using periodic heating,“ *Ferroelectrics*, Bd. 39, pp. 1249-1252, 1981.
- [75] X. Zhang und G. M. Sessler, „Charge Dynamics in silicon nitride/Silicon oxide double layers,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 78, pp. 2757-2759, 2001.
-

-
- [76] Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), *nano.DE-Report*, <http://www.bmbf.de/de/nanotechnologie.php> (besucht am 06.01.2019)., 2011.
- [77] C. Cremer und B. R. Masters, „Resolution enhancement techniques in microscopy,“ *The European Physical Journal H*, p. (64 pp), 2013.
- [78] G. Binnig und H. Rohrer, „Scanning Tunneling Microscopy,“ *Surface Science*, Bd. 126, pp. 236-244, 1983.
- [79] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber, „Atomic Force Microscope,“ *Physical Review Letters*, Bd. 56, pp. 930-933, 1986.
- [80] B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [81] G. Schitter und M. J. Rost, „Scanning probe microscopy at video-rate,“ *Materials Today*, Bd. 11, pp. 40-48, 2008.
- [82] R. Wiesendanger, *Atomic force microscopy (AFM)*, <http://www.nanoscience.de/HTML/methods/afm.html>, 2016, (besucht am 06.01.2019).
- [83] D. A. Damasceno, E. Mesquita und R. N. Rajapakse, „Mechanical Behavior of Nano Structures Using Atomic-Scale Finite Element Method (AFEM),“ *Latin American Journal of Solids and Structures*, Bd. 14, pp. 2046-2066, 2017.
- [84] S. K. Das, H. R. Pota und I. R. Petersen, „Intelligent Tracking Control System for Fast Image Scanning of Atomic Force Microscopes,“ in *Chaos Modeling and Control Systems Design*, Cham, Schweiz, Springer International Publishing, 2014, pp. 351-391.
- [85] P. Eaton und P. West, *Atomic Force Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 2010.
- [86] D. Rugar und P. Hansma, „Atomic force microscopy,“ *Physics Today*, pp. 23-30, 1990.
- [87] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller und V. B. Elings, „Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy,“ *Surface Science Letters*, Bd. 290, pp. 688-698, 1993.
- [88] U. Rabe, J. Turner und W. Arnold, „Analysis of the high-frequency response of atomic force microscope cantilevers,“ *Applied Physics A*, Bd. 66, pp. 277-282, 1998.
- [89] S. N. Magonov, V. Elings und M.-H. Whangbo, „Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy,“ *Surface Science*, Bd. 375, pp. 385-391, 1997.
- [90] K. Balashev, „Atomic Force Microscopy (AFM) with applications spanning from nanoscale (bio)catalysis and characterization of molecularly ordered nanostructures to molecular biology,“ Dissertation, Universität Sofia, 2013.
- [91] Y. Martin, C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe, „Atomic force microscope-force mapping and profiling on a sub 100-Å scale,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 61, pp. 4723-4729, 1987.
- [92] T. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar, „Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 69, pp. 668-673, 1991.
- [93] C.-W. Yang, I.-S. Hwang, Y. F. Chen, C. S. Chang und D. P. Tsai, „Imaging of soft matter with tapping-mode atomic force microscopy and non-contact-mode atomic force microscopy,“ *Nanotechnology*, Bd. 18, p. 084009 (8 pp), 2007.
- [94] P. Samori, *Scanning probe microscopy beyond imaging - Manipulation of molecules and nanostructures*, Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [95] R. Garcia und A. San Paulo, „Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy,“ *Physical Review B*, Bd. 60, pp. 4961-4967, 1999.
-

-
- [96] *AFM Sample Image Gallery*, <https://www.parksystems.com>, 2012, (besucht am 12.01.2019).
- [97] I. Schmitz, M. Schreiner, G. Friedbacher und M. Grasserbauer, „Phase imaging as an extension to tapping mode AFM for the identification of material properties on humidity-sensitive surfaces“, *Applied Surface Science*, Bd. 115, pp. 190-198, 1997.
- [98] A. Noy, D. Frisbie, L. Rozsnyai, M. Wrighton und C. Lieber, „Chemical Force Microscopy: Exploiting Chemically-Modified Tips to Quantify Adhesion, Friction and Functional Group Distributions in Molecular Assemblies“, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 117, pp. 7943-7951, 1995.
- [99] E. Meyer, H.-J. Hug und R. Bennewitz, *Scanning probe microscopy, the lab on a tip*, Berlin: Springer, 2004.
- [100] D. A. Bonnell, *Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques and applications*, New York: Wiley-VCH, 2001.
- [101] G. Wilkening und L. Koenders, *Nanoscale calibration standards and methods - Dimensional and related measurements in the micro- and nanometer range*, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [102] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guenther, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen und T. Yogi, „Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 68, p. 1169, 1990.
- [103] M. Nonnenmacher, M. O'Boyle und H. Wickramasinghe, „Kelvin probe force microscopy“, *Applied Physics Letters*, Bd. 58, pp. 2921-2923, 1991.
- [104] C. Schönenberger und S. F. Alvarado, „Observation of single charge carriers by force microscopy“, *Physical Review Letters*, Bd. 65, p. 3162, 1990.
- [105] L. Gross, F. Mohn, P. Liljeroth, J. Repp, F. J. Giessibl und G. Meyer, „Measuring the Charge State of an Adatom with Noncontact Atomic Force Microscopy“, *Science*, Bd. 324, pp. 1428-1431, 2009.
- [106] B. Moores, F. Hane, L. Eng und Z. Leonenko, „Kelvin probe force microscopy in application to biomolecular films: Frequency modulation, amplitude modulation, and lift mode“, *Ultramicroscopy*, Bd. 110, pp. 708-711, 2010.
- [107] R. Tararam, P. S. Garcia, D. K. Deda, J. A. Varela und F. d. L. Leite, „Atomic Force Microscopy: A Powerful Tool for Electrical Characterization“, in *Nanocharacterization Techniques*, Oxford, Vereinigtes Königreich, Elsevier, 2017, pp. 37-64.
- [108] G. Li, B. Mao, F. Lan und L. Liu, „Practical aspects of single-pass scan Kelvin probe force microscopy“, *The Review of Scientific Instruments*, Bd. 83, p. 113701, 2012.
- [109] S. Kitamura und M. Iwatsuki, „High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope“, *Applied Physics Letters*, Bd. 72, p. 3154, 1998.
- [110] O. Kwon und Y. Kim, „Probing of Surface Potential Using Atomic Force Microscopy“, *Applied Microscopy*, Bd. 44, pp. 100-104, 2014.
- [111] T. Mèlin, M. Zdorjek und D. Brunel, „Electrostatic Force Microscopy and Kelvin Force Microscopy as a Probe of the Electrostatic and Electronic Properties of Carbon Nanotubes“, in *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, 2010, pp. 89-128.
- [112] J. Xu, D. Chen, Li Wei und J. Xu, „Surface potential extraction from electrostatic and Kelvin-probe force microscopy images“, *Journal of Applied Physics*, Bd. 123, p. 184301, 2018.
- [113] P. Girard, „Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors“, *Nanotechnology*, Bd. 12, pp. 485-490, 2001.

-
- [114] C. H. Lei , A. Das, M. Elliot und J. E. Macdonald, „Quantitative electrostatic force microscopy-phase measurements,“ *Nanotechnology*, Bd. 15, pp. 627-634, 2004.
- [115] L. Seemann, „Electrostatic Field-Directed Assembly of Particles and Molecules from Polar Solution,“ Dissertation, ETH Zürich, 2009.
- [116] H. O. Jacobs und A. Stemmer, „Measuring and Modifying the Electric Surface Potential Distribution on a Nanometer Scale: a Powerful Tool in Science and Technology,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 27, pp. 361-367, 1999.
- [117] G. Koley, M. G. Spencer und H. R. Bhangale, „Cantilever effects on the measurement of electrostatic potentials by scanning Kelvin Probe Microscopy,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 79, pp. 545-547, 2001.
- [118] G. Li, B. Mao, F. Lan und L. Liu, „Practical aspects of single-pass scan Kelvin Probe Force Microscopy,“ *Review of Scientific Instruments*, Bd. 83, p. 113701 (8 pp), 2012.
- [119] H. Amjadi und C. Thielemann, „Silicon-based inorganic electrets for application in micromachined devices,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 3, pp. 494-498, 1996.
- [120] X. Zhang und G. Sessler, „Charge dynamics in silicon nitride/silicon oxide double layers,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 78, pp. 2757-2759, 2001.
- [121] C. Villeneuve-Faure, L. Boudou, J. Makasheva und G. Teyssedre, „Atomic Force Microscopy Developments for Probing Space Charge at Sub-micrometer Scale in Thin Dielectric Films,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and elctrical Insulation*, Bd. 23, pp. 713-720, 2016.
- [122] G. Teyssedre, C. Villeneuve, P. Pons, L. Boudou, K. Makasheva und B. Despax, „Challenges in probing space charge at sub-micrometer scale,“ *Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 234-237, 2012.
- [123] J. R. Dennison und L. H. Pearson, „Pulsed electro-acoustic (PEA) measurements of embedded charge distributions,“ *Proc. SPIE 8876, Nanophotonics and Macrophotonics for Space Environments VII*, p. 887612 (11pp), 2013.
- [124] K. Fukanaga, „Progress and prospects in PEA space charge measurement techniques,“ *IEEE Electrical Insulation Magazine*, Bd. 24, pp. 26-37, 2008.
- [125] S. Hole, „Behind space charge distribution measurements,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 19, pp. 1208-1214, 2012.
- [126] U. Zerweck, C. Loppacher, T. Otto, S. Grafström und L. Eng, „Accuracy and resolution limits of kelvin probe force microscopy,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 71, p. 125424 (9pp), 2005.
- [127] C. Villeneuve-Faure, L. Boudou, K. Makasheva und G. Teyssedre, „Towards 3D charge localization by a method derived from atomic force microscopy: the electrostatic force distance curve,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 47, p. 455302 (8pp), 2014.
- [128] J.-M. Chang, W.-Y. Chang, F.-R. Chen und F.-G. Tseng, „Direct measurement of electrostatic fields using single Teflon nanoparticle attached to AFM tip,“ *Nanoscale Research Letters*, Bd. 8, p. 519 (7pp), 2013.
- [129] Z. Zhang, M. Hetterich, U. Lemmer, M. Powalla und H. Hölscher, „Cross sections of operating Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells under defined white light illumination analyzed by Kelvin probe force microscopy,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 102, p. 023903 (5pp), 2013.
- [130] M. Moczala, N. Sosa, A. Topol und T. Toszalk, „Investigation of multi-junction solar cells using electrostatic force microscopy methods,“ *Ultramicroscopy*, Bd. 141, pp. 1-8, 2014.
- [131] T. Glatzel, H. Steigert, S. Sadewasser, R. Klenk und M. Lux-Steine, „Potential distribution of Cu(In,Ga)(S,Se)₂-solar cell cross-sections measured by Kelvin probe force microscopy,“ *Thin Solid Films*, Bde. %1 von %2480-481, pp. 177-182, 2005.
-

-
- [132] W. Bergmann, S. Weber, J. Ramos, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, D. Li, A. Domanska, I. Lieberwirth, S. Ahmad und R. Berger, „Real-space observation of unbalanced charge distribution inside a perovskite-sensitized solar cell,“ *Nature Communications*, Bd. 5, p. 5001 (9pp), 2014.
- [133] A. Alvarez-Pampliega, Y. Gonzalez-Garcia, K. Van den Bergh, J. De Strycker und H. Terryn, „Scanning Kelvin force microscopy study at the cut-edge of aluminum rich metal coated steel,“ *Materials and Corrosion*, Bd. 66, pp. 16-22, 2015.
- [134] P. Günther und G. M. Sessler, „Charge storage and charge decay in silicon dioxide,“ *Annual Report of Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 214-219, 1988.
- [135] S.-D. Tzeng und S. Gwo, „Charge trapping properties at silicon nitride/silicon oxide interface studied by variable-temperature electrostatic force microscopy,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 100, p. 023711 (9pp), 2006.
- [136] D. Ziegler, „Techniques to Quantify Local Electric Potentials and Eliminate Electrostatic Artifacts in Atomic Force Microscopy,“ Dissertation, ETH Zürich, 2009.
- [137] H. Huang, K. J. Winchester, A. uvorova, B. R. Lawn, Y. Liu, X. Z. Hu, J. M. Hu, J. M. Dell und L. Faraone, „Effect of deposition conditions on mechanical properties of low-temperature PECVD silicon nitride films,“ *Materials Science and Engineering A*, Bde. %1 von %2435-436, pp. 453-459, 2007.
- [138] H.-S. Ahn, S. A. Chizhik, A. M. Dubravin, V. P. Kazachenko und V. V. Popov, „Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coating,“ *Wear*, Bd. 249, pp. 617-625, 2001.
- [139] O. Rachel, „Advances in AFM for the electrical characterization of semiconductors,“ *Reports on Progress in Physics*, Bd. 71, p. 076501 (37pp), 2008.
- [140] M. Lee, W. Lee und F. Prinz, „Geometric artefact suppressed surface potential measurements,“ *Nanotechnology*, Bd. 17, pp. 3728-3733, 2006.
- [141] A. Ankudinov, „Solar cell diagnostics using Kelvin force microscopy and local photoexcitation,“ *Microscopy and Analysis*, Bd. SPM Issue April, pp. 29-32, 2012.
- [142] S. Barbet, M. Popoff, H. Diesinger, D. Deresmes, D. Theron und T. Melin, „Cross-talk artefacts in Kelvin probe force microscopy imaging: A comprehensive study,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 115, p. 144313 (11pp), 2014.
- [143] K. Vogt, M. Houston, M. Ceiler, C. Roberts und P. Kohl, „Improvement in dielectric properties of low temperature PECVD silicon dioxide by reaction with hydrazine,“ *Journal of electronic materials*, Bd. 6, pp. 751-755, 1995.
- [144] R. P. Feynman, „There's Plenty of Room at the Bottom,“ *Engineering and Science*, Bd. 23, pp. 22-36, 1960.
- [145] D. Eigler und E. Schweizer, „Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope,“ *Nature*, Bd. 344, pp. 524-526, 1990.
- [146] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin und D. Rugar, „Deposition and imaging of localized charge on insulator surfaces using a force microscope,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 53, pp. 2717-2719, 1988.
- [147] S. Morita und Y. Sugawara, „Microscopic contact charging and dissipation,“ *Thin Solid Films*, Bd. 393, pp. 310-318, 2001.
- [148] R. C. Barrett und C. F. Quate, „Charge Storage in a Nitride-Oxide-Silicon Medium by Scanning Capacitance Microscopy,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 70, pp. 2725-2733, 1991.
- [149] N. Knorr, S. Rosselli und G. Nelles, „Surface-potential decay of biased-probe contact-charged amorphous polymer films,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 107, p. 054106 (14 pp), 2010.

-
- [150] E. Palleau, L. Ressier, L. Borowik und T. Melin, „Numerical simulations for a quantitative analysis of AFM electrostatic nanopatterning on PMMA by Kelvin force microscopy,“ *Nanotechnology*, Bd. 21, p. 225706 (7pp), 2010.
- [151] N. Knorr, S. Rosselli, T. Miteva und G. Nelles, „Biased-probe-induced water ion injection into amorphous polymers investigated by electric force microscopy,“ *Journal of applied Physics*, Bd. 105, p. 114111 (9 pp), 2009.
- [152] H. O. Jacobs und G. M. Whitesides, „Submicrometer patterning of charge in thin-film electrets,“ *Science*, Bd. 291, pp. 1736-1766, 2001.
- [153] C. R. Barry, M. G. Steward, N. Z. Lwin und H. O. Jacobs, „Printing nanoparticles from the liquid and gas phases using nanoxerography,“ *Nanotechnology*, Bd. 14, pp. 1057-1063, 2003.
- [154] R. C. Barrett und C. F. Quate, „Large-scale charge storage by scanning capacitance microscopy,“ *Ultramicroscopy*, Bde. 1 von 242-44, pp. 262-267, 1992.
- [155] W. M. D. Wright und D. G. Chetwynd, „Can charge writing aid nanotechnological manipulation?,“ *Nanotechnology*, Bd. 9, pp. 133-142, 1998.
- [156] C. R. Barry, N. Z. Lwin, W. Zheng und H. O. Jacobs, „Printing nanoparticle building blocks from the gas phase using nanoxerography,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 83, pp. 6851-6856, 2003.
- [157] H. O. Jacobs, S. A. Campbell und M. G. Steward, „Approaching Nanoxerography: The Use of Electrostatic Forces to Position Nanoparticles with 100 nm Scale Resolution,“ *Advanced Materials*, Bd. 14, pp. 1553-1557, 2002.
- [158] N. Naujoks und A. Stemmer, „Micro- and nanoxerography in liquids – controlling pattern definition,“ *Microelectronic Engineering*, Bde. 1 von 278-79, pp. 331-337, 2005.
- [159] P. Mesquida, H. F. Knapp und A. Stemmer, „Charge writing on the nanometre scale in a fluorocarbon film,“ *Surface and Interface Analysis*, Bd. 33, pp. 159-162, 2002.
- [160] L. Ressier und V. Le Nader, „Electrostatic nanopatterning of PMMA by AFM charge writing for directed nano-assembly,“ *Nanotechnology*, Bd. 19, p. 135301 (6 pp), 2008.
- [161] N. Naujoks und A. Stemmer, „Using local surface charges for the fabrication of protein patterns,“ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, Bd. 249, pp. 69-72, 2004.
- [162] L. Seemann, A. Stemmer und N. Naujoks, „Selective deposition of functionalized nano-objects by nanoxerography,“ *Microelectronic Engineering*, Bd. 84, pp. 1423-1426, 2007.
- [163] E. Palleau, N. M. Sangeetha, G. Viau, J. F. Marty und L. Ressier, „Coulomb force directed single and binary assembly of nanoparticles from aqueous dispersions by AFM nanoxerography,“ *ACS nano*, Bd. 5, pp. 4228-4235, 2011.
- [164] E. Palleau, N. M. Sangeetha und L. Ressier, „Quantification of the electrostatic forces involved in the directed assembly of colloidal nanoparticles by AFM nanoxerography,“ *Nanotechnology*, Bd. 22, p. 325603 (7 pp), 2011.
- [165] J. Turkevich, P. C. Stevenson und J. Hillier, „A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold,“ *Discussion of the Faraday Society*, Bd. 7, pp. 801-802, 1951.
- [166] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin und R. Whyman, „Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticle in a Two-Phase Liquid-Liquid System,“ *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications*, Bd. 7, pp. 801-802, 1994.
- [167] M. N. Martin, J. I. Basham, P. Chando und S.-K. Eah, „Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar-Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly,“ *Langmuir*, Bd. 26, pp. 7410-7417, 2010.
-

-
- [168] S. Barcikowski, P. Wagener und N. Bärsch, „Ligandenfreie Laser-generierte Nanopartikel für Biomedizin und Katalyse,“ *BioPhotonik*, Bd. 2, pp. 34-37, 2013.
- [169] N. Bärsch, J. Jakobi, S. Weiler und S. Barcikowski, „Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone,“ *Nanotechnology*, Bd. 20, p. 445603 (9pp), 2009.
- [170] H. Muto, K. Yamada, K. Miyajima und F. Mafune, „Estimation of surface oxide on surfactant-free gold nanoparticles laser-ablated in water,“ *Journal of Physical Chemistry C*, Bd. 111, pp. 17221-17226, 2007.
- [171] J. Yun, C. Y. Jin, J.-H. Ahn, S. Jeon und I. Park, „A self-heated silicon nanowire array: selective surface modification with catalytic nanoparticles by nanoscale Joule heating and its gas sensing applications,“ *Nanoscale*, Bd. 5, pp. 6581-6856, 2013.
- [172] H. Chen, X. Liu, H. Muthuraman, J. Zou, J. Wang, Q. Dai und Q. Huo, „Direct laser writing of microtunnels and reservoirs on nanocomposite materials,“ *Advanced Materials*, Bd. 18, pp. 3051-3056, 2008.
- [173] K. O. Kongshaug und H. Steen, „Submicron gold structures formed by atomic force microscopy lithography on thin films of poly(methyl methacrylate),“ *Surface Science*, Bd. 12, pp. 2876-2879, 2006.
- [174] J. D. Petterson, S. Vyazovkin und C. A. Wight, „Kinetic Study of Stabilizing Effect of Oxygen on Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate),“ *Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 103, pp. 8087-8092, 1999.
- [175] M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, N. Oget und J. Mieloszynski, „Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves,“ *Polymer Degradation and Stability*, Bd. 79, pp. 271-281, 2003.
- [176] K. Chrissafis und D. Bikiaris, „Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers,“ *Thermochimica Acta*, Bd. 523, pp. 1-24, 2011.
- [177] D. Bikiaris, „Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers,“ *Thermochimica Acta*, Bd. 523, pp. 25-45, 2011.
- [178] M.-C. Daniel und D. Astruc, „Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology,“ *Chemical Reviews*, Bd. 104, pp. 293-346, 2004.
- [179] K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang und D. Meisel, „Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles,“ *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 124, pp. 2312-2317, 2002.
- [180] V. Berry, „Metal Nanoparticle Deposition On Biological And Physical Scaffolds To Develop A New Class Of Electronic Devices,“ Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2006.
- [181] X. Zhang, Z. Pang, H. Liu und T. Zhai, „Achieving Continuous Sub-100-nm Plasmonic Nanowires as Long as Centimeters,“ *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, Bd. 6, p. 5, 2011.
- [182] M. Fanous, S. Badilescu, M. Packirisamy und J. Ozhikandathil, „Gold nanoisland structures integrated in a lab-on-a-chip for plasmonic detection of bovine growth hormone,“ *Journal of Biomedical Optic*, Bd. 17, p. 077001 (9pp), 2012.
- [183] S. C. Mukhopadhyay, „Wearable Sensors for Human Activity Monitoring: A Review,“ *IEEE Sensors Journal*, Bd. 15, pp. 1321-1329, 2015.
- [184] P. Kumari, L. Mathew und P. Syal, „Increasing trend of wearables and multimodal interface for human activity monitoring: A review,“ *Biosensors and Bioelectronics*, Bd. 90, pp. 298-307, 2017.
-

-
- [185] D. Briand, E. Yeatman und S. Roundy, *Micro Energy Harvesting*, Weinheim, Deutschland: Wiley VCH, 2015.
- [186] I. Lee und K. Lee, „The Internet of Things (IoT): Applications, investments, and challenges for enterprises,“ *Business Horizons*, Bd. 58, pp. 431-440, 2015.
- [187] D. Chen, J. Cong, S. Gurumani, W.-m. Hwu, K. Rupnow und Z. Zhang, „Platform choices and design demands for IoT platforms: cost, power, and performance tradeoffs,“ *IET Cyber-Physical Systems: Theory & Applications*, Bd. 1, pp. 70-77, 2016.
- [188] S. Beeby und N. White, *Energy Harvesting for autonomous systems*, Norwood, MA, USA: Artech House, 2010.
- [189] S. Roundy, E. Leland, J. Baker, E. Carleton, E. Reilly, E. Lao, B. Otis, J. Rabaey, P. Wright und V. Sundararajan, „Improving Power Output for Vibration-Based Energy Scavengers,“ *IEEE Pervasive computing*, Bd. 4, pp. 28-36, 2005.
- [190] R. Edwards und C. Gould, „Review on Micro-Energy Harvesting Technologies,“ *51st International Universities Power Engineering Conference (UPEC)*, pp. 1-5, 2016.
- [191] S. M. Demir, F. Al-Turjman und A. Muhtaroglu, „Energy Scavenging Methods for WBAN Applications: A Review,“ *IEEE Sensors Journal*, Bd. 18, pp. 6477-6488, 2018.
- [192] S. Roundy, „On the Effectiveness of Vibration-based Energy Harvesting,“ *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Bd. 16, pp. 809-823, 2005.
- [193] L. Wang und F. G. Yuan, „Vibration energy harvesting by magnetostrictive materials,“ *Smart Materials and Structures*, Bd. 17, p. 045009 (14 pp), 2008.
- [194] P. Basset, D. Galayko, A. Paracha Mahmood, F. Marty, A. Dudka und T. Bourouina, „A batch-fabricated and electret-free silicon electrostatic vibration energy harvester,“ *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Bd. 19, p. 115025 (12 pp), 2009.
- [195] S. Boisseau, G. Despesse und A. Sylvestre, „Optimization of an electret-based energy harvester,“ *Smart Materials and Structures*, Bd. 19, p. 075015, 2010.
- [196] H. S. Kim, J.-H. Kim und J. Kim, „A Review of Piezoelectric Energy Harvesting Based on Vibration,“ *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Bd. 12, pp. 1129-1141, 2011.
- [197] S. Bauer, R. Gerhard-Multhaupt und G. M. Sessler, „Ferroelectrets: soft electroactive foams for transducers,“ *Physics Today*, Bd. 57, pp. 37-43, 2004.
- [198] R. Gerhard, „Improving essential properties of dielectrics for electro-electrets, piezo-electrets and ferroelectric polymer electrets via physico-chemical routes,“ *IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, pp. 45-48, 2013.
- [199] S. Katzir, „The Discovery of the Piezoelectric Effect,“ *Archive for History of Exact Sciences*, Bd. 57, pp. 61-91, 2003.
- [200] W. Heywang, K. Lubitz und W. Wersing, *Piezoelectricity - Evolution and Future of a Technology*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2008.
- [201] K. K. Leang, Q. Zou und G. Pannozzo, „Teaching Modules on Modeling and Control of Piezoactuators for System Dynamics, Controls, and Mechatronics Courses,“ *IEEE Transactions on Education*, Bd. 53, pp. 372-383, 2010.
- [202] L. Smart und E. Moore, *Einführung in die Festkörperchemie*, Berlin, Heidelberg: Springer, 1997.
- [203] A. L. Kholin, N. A. Pertsev und A. V. Goltsev, „Piezoelectricity and Crystal Symmetry,“ in *Piezoelectric and Acoustic Materials for Transducer Applications*, Boston, MA, USA, Springer, 2008.
- [204] D. Mainprice, F. Bachmann, R. Hielscher, H. Schaeben und G. E. Lloyd, „Calculating anisotropic piezoelectric properties from texture data using the MTEX open source package,“ *Geological Society of London, Special Publications*, Bd. 360, pp. 175-192, 2011.
-

-
- [205] G. G. Yaralioglu, A. S. Ergun, B. Bayram, E. Haeggström und Khuri-Yakub Butrus T., „Calculation and Measurement of Electromechanical Coupling Coefficient of Capacitive Micromachined Ultrasonic Transducers,“ *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*, Bd. 50, pp. 449-456, 2003.
- [206] A. Mellinger, „Dielectric Resonance Spectroscopy: a Versatile Tool in the Quest for Better Piezoelectric Polymers,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 10, pp. 842-861, 2003.
- [207] R. A. P. Altafim, R. A. C. Altafim, X. Qiu, S. Raabe, W. Wirges, H. C. Basso und R. Gerhard, „Fluoropolymer piezoelectrets with tubular channels: resonance behavior controlled by channel geometry,“ *Applied Physics A*, Bd. 107, pp. 965-970, 2012.
- [208] H. Kawai, „Piezoelectricity of poly(vinylidene fluoride),“ *Japan Journal of Applied Physics*, Bd. 8, pp. 975-976, 1969.
- [209] S. B. Lang und S. Muensit, „Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers,“ *Applied Physics A*, Bd. 85, pp. 125-134, 2006.
- [210] K. S. Ramadan, S. Evoy und D. Sameoto, „A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers,“ *Smart Materials and Structures*, Bd. 23, p. 033001, 2014.
- [211] J. Lekkala, R. Poramo, K. Nyholm und T. Kaikkonen, „EMF force sensor - a flexible electret film for physiological applications,“ *Med. Biol. Eng. Comput.*, Bd. 34, pp. 67-68, 1996.
- [212] R. Gerhard-Multhaupt, „Less can be More - Holes in Polymers lead to a New Paradigm of Piezoelectric Materials for Electret Transducers,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 9, pp. 850-859, 2002.
- [213] G. M. Sessler und J. Hillenbrand, „Electromechanical Response of Cellular Electret Films,“ *Applied Physical letters*, Bd. 75, pp. 3405-3407, 1999.
- [214] R. Kacprzyk, E. Motyl, J. B. Gajewski und A. Pasternak, „Piezoelectric properties of nonuniform electrets,“ *Journal of Electrostatics*, Bd. 35, pp. 161-166, 1995.
- [215] J. Hillenbrand und G. M. Sessler, „High-sensitivity piezoelectric microphones based on stacked cellular polymer films,“ *Journal of the Acoustical Society of America*, Bd. 2004, pp. 3267-3270, 2004.
- [216] X. Zhang, J. Hillenbrand, G. M. Sessler, S. Haberzettl und K. Lou, „Fluoroethylenepropylene ferroelectrets with patterned microstructure and high, thermally stable piezoelectricity,“ *Applied Physics A - Materials Science & Processing*, Bd. 107, pp. 621-629, 2012.
- [217] P. Fang, „Preparation and Investigation of Polymer-Foam Films and Polymer-Layer Systems for Ferroelectrets,“ Dissertation, TU Potsdam, 2010.
- [218] H. C. Basso, R. A. P. Altafim, R. A. C. Altafim, A. Mellinger, P. Fang, W. Wirges und R. Gerhard, „Three-layer ferroelectrets from perforated Teflon-PTFE films fused between two homogeneous Teflon-FEP films,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 453-456, 2007.
- [219] G. S. Neugschwandtner, R. Schwödauier, S. Bauer-Gogonea und S. Bauer, „Piezo- and pyroelectricity of a polymer-foam space-charge electret,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 89, pp. 4503-4511, 2001.
- [220] M. Wegener, W. Wirges, J. Fohlmeister, B. Tiersch und R. Gerhard-Multhaupt, „Two-step inflation of cellular polypropylene films: void-thickness increase and enhanced electromechanical properties,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 37, pp. 623-627, 2004.
- [221] E. Saarimäki, M. Paaanen, A.-M. Savijärvi, H. Minkinen, M. Wegener, O. Voronina, R. Schulze, W. Wirges und R. Gerhard-Multhaupt, „Novel Heat Durable Electromechanical

- Film: Processing for Electromechanical and Electret Applications," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 13, pp. 963-972, 2006.
- [222] G. C. Montanari, D. Fabiani, F. Ciani, A. Motori, M. Paajanen, R. Gerhard-Multhaupt und M. Wegener, „Charging Properties and Time-temperature Stability of Innovative Polymeric Cellular Ferroelectrets," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 14, pp. 238-248, 2007.
- [223] W. Wirges, M. Wegener, O. Voronina, L. Zirkel und R. Gerhard-Multhaupt, „Optimized preparation of elastically soft, highly piezoelectric, cellular ferroelectrets from nonvoided Poly(ethyleneterephthalate) films," *Advanced Functional Materials*, Bd. 17, pp. 324-329, 2007.
- [224] L. Zirkel, M. Jakob und H. Münstedt, „Foaming of thin films of a fluorinated ethylene propylene copolymer using supercritical carbon dioxide," *Journal of Supercritical Fluids*, Bd. 49, pp. 103-110, 2009.
- [225] N. Behrendt, „Tailored Processing Methods for Cellular Polycarbonate and Polyetherimide Films - New Potentials for Electret and Piezoelectric Applications," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 17, pp. 1113-1122, 2010.
- [226] P. Fang, M. Wegener, W. Wirges, R. Gerhard und L. Zirkel, „Cellular polyethylenephthalate ferroelectrets: Foaming in supercritical carbon dioxide, structural and electrical preparation, and resulting piezoelectricity," *Applied Physics Letters*, Bd. 90, p. 192908 (3 pp), 2007.
- [227] Z. An, M. Mao, J. Cang, Y. Zhang und F. Zheng, „Significantly improved piezoelectric thermal stability of cellular polypropylene films by high pressure fluorination and post-treatments," *Journal of Applied Physics*, Bd. 111, p. 024111 (5 pp), 2012.
- [228] N. Behrendt, N. Mohmeyer, J. Hillenbrand, M. Kläiber, X. Zhang, G. M. Sessler, H.-W. Schmidt und V. Altstädt, „Charge storage behavior of isotropic and biaxially-oriented polypropylene films containing α - and β -nucleating agents," *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 99, pp. 650-658, 2005.
- [229] R. A. C. Altafim, H. Basso, L. Neto, L. Lima, R. A. P. Altafim und C. de Aquino, „Piezoelectricity in Multi-Air Voids Electrets," *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 669-672, 2005.
- [230] X. Zhang, J. Hillenbrand und G. M. Sessler, „Thermally stable fluorocarbon ferroelectrets with high piezoelectric coefficient," *Applied Physics A*, Bd. 84, pp. 139-142, 2006.
- [231] X. Zhang, J. Hillenbrand und G. M. Sessler, „Ferroelectrets with improved thermal stability made from fused fluorocarbon layers," *Journal of Applied Physics*, Bd. 101, 2007.
- [232] X. Zhang, J. Hillenbrand, G. M. Sessler, S. Habertzettl und K. Lou, „Fluoroethylenepropylene ferroelectrets with patterned microstructure and high, thermally stable piezoelectricity," *Applied Physics A*, Bd. 107, pp. 621-629, 2012.
- [233] C. Zeng und Y. Li, „Low-Temperature CO₂-Assisted Assembly of Cyclic Olefin Copolymer Ferroelectrets of High Piezoelectricity and Thermal Stability," *Macromolecular Chemistry and Physics*, Bd. 214, pp. 2733-2738, 2013.
- [234] J. Zhong, Q. Zhong, X. Zang, N. Wu, W. Li, Y. Chu und L. Lin, „Flexible PET/EVA-based piezoelectret generator for energy harvesting in harsh environments," *Nano Energy*, Bd. 37, pp. 268-274, 2017.
- [235] X. Zhang, G. Cao, Z. Sun und Z. Xia, „Fabrication of fluoropolymer piezoelectrets by using rigid template: Structure and thermal stability," *Journal of Applied Physics*, Bd. 108, p. 064113 (7 pp), 2010.
- [236] H. von Seggern und S. Zhukov, „Sandwiched porous polytetrafluoroethylene ferroelectrets: The piezoelectric d₃₃ coefficient," *International Conference on Solid Dielectrics*, pp. 1-5, 2010.

-
- [237] J. Huang, X. Zhang, Z. Xia und X. Wang, „Piezoelectrets from laminated sandwiches of porous polytetrafluoroethylene films and nonporous fluoroethylenepropylene films,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 103, pp. 084111-6, 2008.
- [238] J. Tsai, J. Wang und Y. Su, „Piezoelectric rubber films for human physiological monitoring and energy harvesting,“ *IEEE 26th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, pp. 841-844, 2013.
- [239] J.-J. Wang, H.-J. Su, C.-I. Hsu und Y.-C. Su, „Composite Piezoelectric Rubber Band for Energy Harvesting from Breathing and Limb Motion,“ *Journal of Physics: Conference Series*, Bd. 557, p. 012022 (4 pp), 2014.
- [240] W. Li, J. Duan, J. Zhong, N. Wu, S. Lin, Z. Xu, S. Chen, Y. Pan, L. Huang, B. Hu und J. Zhou, „Flexible THV/COC Piezoelectret Nanogenerator for Wide-Range Pressure Sensing,“ *ACS Applied Materials Interfaces*, Bd. 10, pp. 29675-29683, 2018.
- [241] X. Zhang, G. M. Sessler, X. Ma, Y. Xue und L. Wu, „Broad bandwidth vibration energy harvester based on thermally stable wavy fluorinated ethylene propylene electret films with negative charges,“ *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Bd. 28, p. 065012 (10pp), 2018.
- [242] G. M. Sessler, „Piezoelectricity in polyvinylidene fluoride,“ *Journal of the Acoustical Society of America*, Bd. 70, pp. 1596-1608, 1981.
- [243] A. Savolainen und K. Krijavainen, „Electrothermomechanical Film. Part I. Design and Characteristics,“ *Journal of Macromolecular Science - Chemistry*, Bd. 26, pp. 583-591, 1989.
- [244] M. Wegener und S. Bauer, „Microstorms in Cellular Polymers: A Route to Soft Piezoelectric Transducer Materials with Engineered Macroscopic Dipoles,“ *ChemPhysChem*, Bd. 6, pp. 1014-1025, 2005.
- [245] P. Fang, X. Ma, X. Li, X. Qiu, R. Gerhard, X. Zhang und G. Li, „Fabrication, Structure Characterization, and Performance Testing of Piezoelectret-Film Sensors for Recording Body Motion,“ *IEEE Sensors Journal*, Bd. 18, pp. 401-412, 2018.
- [246] X. Zhang, L. Wu und G. M. Sessler, „Energy harvesting from vibration with cross-linked polypropylene piezoelectrets,“ *AIP Advances*, Bd. 5, p. 077185 (10 pp), 2015.
- [247] R. Kressmann, „New piezoelectric polymer for air-borne and water-borne sound transducers,“ *Journal of the Acoustical Society of America*, Bd. 109, pp. 1412-1416, 2001.
- [248] M. Wegener, R. Gerhard-Multhaupt, S. Bergweiler, W. Wirges und A. Pucher, „Voided space-charge electrets : piezoelectric transducer materials for electro-acoustic applications,“ *Journal of the Audio Engineering Society*, Bd. 52, p. (8 pp), 2004.
- [249] W. Li, D. Torres, R. Diaz, Z. Wang, C. Wu, C. Wang, Z. L. Wang und N. Sepulveda, „Nanogenerator-based dual-functional and self-powered thin patch loudspeaker or microphone for flexible electronics,“ *Nature Communications*, Bd. 8, p. 9, 2017.
- [250] A. Mellinger, M. Wegener, W. Wirges, R. R. Mallepally und R. Gerhard-Multhaupt, „Thermal and Temporal Stability of Ferroelectret Films Made from Cellular Polypropylene/Air Composites,“ *Ferroelectrics*, Bd. 331, pp. 189-199, 2006.
- [251] S. R. Anton und K. M. Farinholt, „An evaluation on low-level vibration energy harvesting using piezoelectret foam,“ *Proc. SPIE 8341, Active and Passive Smart Structures and Integrated Systems 2012*, p. 83410G, 2012.
- [252] J. Hillenbrand, P. Pondrom und G. M. Sessler, „Electret transducer for vibration-based energy harvesting,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 106, p. 183902 (4 pp), 2015.
- [253] P. Pondrom, J. Hillenbrand, G. M. Sessler, J. Bös und T. Melz, „Vibration-based energy harvesting with stacked piezoelectrets,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 104, p. 172901 (5 pp), 2014.

-
- [254] S. Yong, J. Shi und S. Beeby, „Metal layer reinforced multilayer ferroelectret-based energy harvester,“ *Journal of Physics: Conference Series*, Bd. 1052, p. 012115 (4 pp), 2018.
- [255] A. Mellinger, M. Wegern, W. Wirges und R. Gerhard-Multhaupt, „Thermally stable dynamic piezoelectricity in sandwich films of porous and nonporous amorphous fluoropolymer,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 79, pp. 1852-1854, 2001.
- [256] B. Wang, C. Liu, Y. Xiao, J. Zhong, W. Li, Y. Cheng, B. Hu, L. Huang und J. Zhou, „Ultrasensitive cellular fluorocarbon piezoelectret pressure sensor for self-powered human physiological monitoring,“ *Nano Energy*, Bd. 32, pp. 42-49, 2017.
- [257] X. Zhang, P. Pondrom, L. Wu und G. M. Sessler, „Vibration-based energy harvesting with piezoelectrets having high d31 activity,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 108, p. 193903 (4 pp), 2016.
- [258] D. Rychkov, R. Gerhard-Multhaupt, V. Ivanov und A. Rychkov, „Enhanced electret charge stability on Polyethylene Films treated with Titanium-Tetrachloride vapor,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 19, pp. 1305-1311, 2012.
- [259] G. Merziger, G. Mühlbach, D. Wille und T. Wirth, *Formeln und Hilfen zur Höheren Mathematik*, Barsinghausen: Binomi Verlag, 2018.
- [260] S. M. Harris und A. Mellinger, „Nitrogen and Air Paschen Curves for Dielectric Barrier Discharges in μm -Sized Voids,“ *Annular Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 598-600, 2015.
- [261] H. von Seggern, S. Zhukov und S. Fedosov, „Importance of Geometry and Breakdown Field on the Piezoelectric d33 Coefficient of Corona Charged Ferroelectret Sandwiches,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 18, pp. 49-56, 2011.
- [262] O. B. Dali, S. Zhukov, R. Chadda, P. Pondrom, X. Zhang, G. M. Sessler, H. von Seggern und M. Kupnik, „Modeling of piezoelectric coupling coefficients of soft ferroelectrets for energy harvesting,“ *IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS) 2019*, pp. pp. 2454-2457, 2019.
- [263] D. Rychkov, R. A. P. Altafim und R. Gerhard, „Unipolar ferroelectrets – Following the example of the electret microphone more closely,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 1-3, 2014.
- [264] R. A. C. Altafim, C. Dias, L. Neto, H. Basso, C. Murakami, P. R. Veronese und E. Rodrigues, „Piezoelectricity of multi-layers space-charge electrets from Teflon FEP film with homogeneous voids distributed on its surface,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 225-228, 2003.
- [265] R. A. P. Altafim, X. Qiu, W. Wirges, R. Gerhard, R. A. C. Altafim, H. Basso, W. Jenninger und J. Wagner, „Template-based fluoroethylenepropylene piezoelectrets with tubular channels for transducer applications,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 106, p. 014106 (5pp), 2009.
- [266] D. R. Falconi, R. A. C. Altafim, R. A. P. Altafim und H. C. Basso, „Multi-layers fluoroethylenepropylene (FEP) films bounded with adhesive tape to create piezoelectrets with controlled cavities,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 137-140, 2011.
- [267] Y. Assagra, R. A. C. Altafim und R. A. P. Altafim, „Thermo-formed piezoelectrets with open-tubular channels produced from water-filled FEP pads,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 1-4, 2015.
- [268] S. Zhukov, D. Eder-Goy, S. Fedosov, B.-X. Xu und H. von Seggern, „Analytical prediction of the piezoelectric d33 response of fluoropolymer arrays with tubular air channels,“ *Scientific Reports*, Bd. 8, p. 4597 (10 pp), 2018.
-

- [269] X. Ma und X. Zhang, „Vibration energy harvesting with stretchable electrets,“ *IEEE 2nd International Conference on Dielectrics (ICD)*, pp. 1-4, 2018.
- [270] MicroChem, *Technisches Datenblatt SU8-100*, http://www.microchem.com/pdf/SU8_50-100.pdf, (besucht am 29.11.2018).
- [271] A. E. Materials, *Technisches Datenblatt AZ 40XT*, https://microchemicals.com/micro/tds_az_40xt.pdf, (besucht am 28.11.2018).
- [272] M. R. Technology, *Technisches Datenblatt ma-P 1275*, http://microchem.com/PDFs_MRT/ma-P%201275%20over.pdf, (besucht am 29.11.2018).
- [273] E. Europe, *Technisches Datenblatt P50100*, http://www.elgaeurope.it/user/download_ctg.aspx?TIPO=F&FILE=OBJ00076.PDF&NOME=Product+Data+Sheet_P50000, (besucht am 29.11.2018).
- [274] Chemours, *Technisches Datenblatt Teflon FEP Film*, https://www.chemours.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/teflon-fep-film-technical-information.pdf, (abgerufen am 28.11.2018).
- [275] Chemours, *Verarbeitungshinweise Teflon FEP Film*, https://www.chemours.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/teflon-fep-processing-and-use.pdf, (abgerufen am 28.11.2018).
- [276] L. Hoehr, J. Bavendiek, W. Sackmann und W. Schomburk, „Ultrasonic welding of polymer micro fluidic devices by inserting metal parts,“ *Microsystem Technologies*, pp. 1-9, 2018.
- [277] J. Bart, R. Tiggelaar, M. Yang, S. Schlautmann, H. Zuihof und H. Gardeniers, „Room-temperature intermediate layer bonding for microfluidic devices,“ *Lab on a Chip*, Bd. 24, pp. 3481-3488, 2009.
- [278] P. Fang, F. Wang, W. Wirges, R. Gerhard und H. Basso, „Three-layer piezoelectrets from fluorinated ethylene-propylene (FEP) copolymer films,“ *Applied Physics A*, Bd. 103, pp. 455-461, 2011.
- [279] J. P. Joule, „XXXVIII. On the heat evolved by metallic conductors of electricity, and in the cells of a battery during electrolysis,“ *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Bd. 19, pp. 260-277, 1841.
- [280] S. M. Lee, D. C. Dyer und J. W. Garner, „Design and optimisation of a high-temperature silicon micro-hotplate for nanoporous palladium pellistors,“ *Microelectronics Journal*, Bd. 34, pp. 115-126, 2003.
- [281] W.-J. Hwang, K.-S. Shin, J.-H. Roh, D.-S. Lee und S.-H. Choa, „Development of Micro-Heaters with Optimized Temperature Compensation Design for Gas Sensors,“ *Sensors*, Bd. 11, pp. 2580-2591, 2011.
- [282] L. Sujatha, V. S. Selvakumar, S. Aravind, R. Padamapriya und B. Preethi, „Design and Analysis of Micro-Heaters using COMSOL Multiphysics For MEMS Based Gas Sensor,“ *Proceedings of the 2012 COMSOL Conference*, pp. 1-4, 2012.
- [283] H. Huang, L.-M. Yang und J. Liu, „Ultrashort pulsed fiber laser welding and sealing of transparent materials,“ *Applied Optics*, Bd. 51, pp. 2979-2986, 2012.
- [284] I. Miyamoto, K. Cvecek und M. Schmidt, „Evaluation of nonlinear absorptivity in internal modification of bulk glass by ultrashort laser pulses,“ *Optics Express*, Bd. 19, pp. 10714-10727, 2011.
- [285] G.-L. Roth, S. Rung und R. Hellmann, „Ultrashort pulse laser micro-welding of cycloolefin copolymers,“ *Optics and Lasers in Engineering*, Bd. 93, pp. 178-181, 2017.
- [286] C.-A. Chang, Y.-K. Kim und A. G. Schrott, „Adhesion studies of metals on fluorocarbon polymer films,“ *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, Bd. 8, pp. 3304-3309, 1990.

-
-
- [287] J. Fialka und P. Benes, „Comparison of Methods of Piezoelectric Coefficient Measurement,“ *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference*, pp. 1-6, 2012.
- [288] X. Zhang, X. Zhang, G. M. Sessler und X. Gong, „Quasi-static and dynamic piezoelectric responses of layered polytetrafluoroethylene ferroelectrets,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 47, p. 015501 (7 pp), 2014.
- [289] P. Pondrom, G. M. Sessler, J. Bös und T. Melz, „Compact electret energy harvester with high power output,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 109, p. 053906 (5 pp), 2016.
- [290] M. Zhao, V. Sharma, H. Wei, R. Birge, J. Stuart, V. Papadimitra-Kopoulos und B. Huey, „Ultrasharp and high aspect ratio carbon nanotube atomic force microscopy probes for enhanced surface potential imaging,“ *Nanotechnology*, Bd. 19, p. 235704 (7pp), 2008.
- [291] S. Hormeno, M. Penedo, C. Manzano und M. Luna, „Gold nanoparticle coated silicon tips for Kelvin probe force microscopy in air,“ *Nanotechnology*, Bd. 24, p. 395701 (9pp), 2013.
- [292] K. Brown, K. Satzinger und R. Westervelt, „High spatial resolution Kelvin probe force microscopy with coaxial probes,“ *Nanotechnology*, Bd. 23, p. 115703 (6pp), 2012.
- [293] T. Machleidt, E. Sparrer, D. Kapusi und K.-H. Franke, „Deconvolution of Kelvin probe force microscopy measurements – methodology and application,“ *Meas. Sci. Technol.*, Bd. 20, p. 084017 (7pp), 2009.
- [294] C. Cohen, E. Halpern, S. U. Nanayakkara, J. M. Luther, C. Held, R. Bennewitz, A. Boag und Y. Rosenwaks, „Reconstruction of surface potential from Kelvin probe force microscopy images,“ *Nanotechnology*, Bd. 24, p. 295702 (13pp), 2013.
- [295] E. E. Flater, G. E. Zacharakis-Jutz, B. G. Dumba, I. A. White und C. A. Clifford, „Towards easy and reliable AFM tip shape determination using blind tip reconstruction,“ *Ultramicroscopy*, Bd. 146, pp. 130-143, 2014.
- [296] P. Notingher, S. Hole, L. Berquez und G. Teyssedre, „An Insight Into Space Charge Measurements,“ *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, Bd. 11, pp. 26-37, 2017.
- [297] S. Gilles, S. Winter, K. E. Michael, S. H. Meffert, P. Li, K. Greben, U. Simon, A. Offenhäusser und D. Mayer, „Control of Cell Adhesion and Neurite Outgrowth by Patterned Gold Nanoparticles with Tunable Attractive or Repulsive Surface Properties,“ *Small*, Bd. 8, pp. 3357-3367, 2012.
- [298] R. Kacprzyk und A. Mirkowska, „Piezo-Tubes,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 25, pp. 759-765, 2018.
- [299] S. Zhukov, D. Eder-Goy, C. Biethan, S. Fedosov, B.-X. Xu und H. von Seggern, „Tubular fluoropolymer arrays with high piezoelectric response,“ *Smart Materials and Structures*, Bd. 27, p. 015010 (7 pp), 2018.
- [300] J. Shi, S. Yong und S. Beeby, „An easy to assemble ferroelectret for human body energy harvesting,“ *Smart Materials and Structures*, Bd. 27, p. (11 pp), 2018.
- [301] X. Zhang, P. Pondrom, G. M. Sessler und X. Ma, „Ferroelectret nanogenerator with large transverse piezoelectric activity,“ *Nano Energy*, Bd. 50, pp. 52-61, 2018.
- [302] F. Emmerich und C. Thielemann, „Optimizing dimensions of unipolar Teflon-FEP piezoelectrets with micro-system-technology,“ *Journal of Physics: Conference Series*, Bd. 1052, p. 4 pp, 2018.
- [303] N. Nepal, R. A. P. Altafim und A. Mellinger, „Space charge deposition in tubular channel ferroelectrets: A combined fluorescence imaging/LIMM study with finite element analysis,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 121, p. 244103 (9 pp), 2017.
-

-
- [304] X. Zhang, G. M. Sessler, Y. Xue und X. Ma, „Audio and ultrasonic responses of laminated fluoroethylenepropylene and porous polytetrafluoroethylene films with different charge distributions,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 49, p. 205502 (8pp), 2016.
- [305] X. Qiu und R. Gerhard, „Influence of the ambient gas on the charging efficiency of tubular-channel fluoroethylenepropylene (FEP) copolymer ferroelectrets,“ *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)*, pp. 85-88, 2016.
- [306] X. Zhang, L. Wu und G. M. Sessler, „Energy Scavenging from Vibration with Two-Layer Laminated Fluoroethylenepropylene Piezoelectret Films,“ *Joint IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectric (ISAF), International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF), and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (PFM)*, pp. 24-27, 2015.
- [307] Y. Wang, L. Wu und X. Zhang, „Energy Harvesting from Vibration Using Flexible Fluoroethylenepropylene Piezoelectret Films with Cross-tunnel Structure,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 22, pp. 1349-1354, 2015.
- [308] D. Rychkov, W. Wirges, R. Gerhard und R. A. P. Altafim, „Unipolar Teflon-FEP Ferroelectrets – Choice of Negative Electret Charge Enhances Stability,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 84-86, 2015.
- [309] E. B. L. Araujo, M. F. de Amorim, R. A. P. Altafim, A. C. Cavalcanti und R. A. C. Altafim, „Thin Teflon-FEP capacitors with open-tubular channels employed on low-pressure measurements for smart-grid monitoring systems,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 311-313, 2015.
- [310] X. Zhang, G. M. Sessler und Y. Wang, „Fluoroethylenepropylene ferroelectret films with cross-tunnel structure for piezoelectric transducers and micro energy harvesters,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 116, p. 074109 (8 pp), 2014.
- [311] W. Wirges, S. Raabe und X. Qiu, „Dielectric elastomer and ferroelectret films combined in a single device: how do they reinforce each other?,“ *Applied Physics A*, Bd. 107, p. 583–588, 2012.
- [312] L. J. Medeiros, H. C. Basso, R. A. C. Altafim, H. A. S. Kamimura, A. A. O. Carneiro und R. A. P. Altafim, „Multi-Layer Piezoelectret Hydrophone for Ultrasonic Applications,“ *IEEE International Ultrasonics Symposium*, pp. 1-4, 2012.
- [313] K. Lou, X. Zhang und Z. Xia, „Piezoelectric performance of fluor polymer sandwiches with different void structures,“ *Applied Physics A*, Bd. 107, pp. 613-620, 2012.
- [314] P. Fang, L. Holländer, W. Wirges und R. Gerhard, „Piezoelectric d33 coefficients in foamed and layered polymer piezoelectrets from dynamic mechano-electrical experiments, electro-mechanical resonance spectroscopy and acoustic-transducer measurements,“ *Measurement Science and Technology*, Bd. 23, p. 035604 (9 pp), 2012.
- [315] R. A. P. Altafim, D. Rychkov, W. Wirges, R. Gerhard, H. C. Basso, R. A. C. Altafim und M. Melzer, „Laminated Tubular-channel Ferroelectret Systems from Low-density Polyethylene Films and from Fluoroethylene-propylene Copolymer Films - A Comparison,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 19, pp. 1116-1123, 2012.
- [316] Z. Sun, X. Zhang, G. Cao, K. Lou und Z. Xia, „Performance of Piezoelectrets Made of Non-porous Polytetrafluoroethylene and Fluoroethylenepropylene Layers,“ *Materials Science Forum*, Bd. 687, pp. 343-347, 2011.
- [317] Z. Sun, X. Zhang, Z. Xia, X. Qiu, W. Wirges, R. Gerhard, C. Zeng, C. Zhang und B. Wang, „Polarization and piezoelectricity in polymer films with artificial void structure,“ *Applied Physics A*, Bd. 105, pp. 197-205, 2011.
- [318] M. Gerard, C. R. Bowen und F. H. Osman, „Processing and Properties of PTFE-FEP-PTFE Ferroelectret Films,“ *Ferroelectrics*, Bd. 59, pp. 59-64, 2011.
-

-
-
- [319] G. Cao, X. Zhang, Z. Sun, K. Lou und Z. Xia, „Polarization and Properties of Laminated Fluoropolymer Films,“ *Materials Science Forum*, Bd. 687, pp. 359-365, 2011.
- [320] R. A. P. Altafim, H. C. Basso, R. A. C. Altafim, X. Qiu, W. Wirges und R. Gerhard, „A comparison of polymer piezoelectrets with open and closed tubular channels: Pressure dependence, resonance frequency, and behavior under humidity,“ *14th International Symposium on Electrets*, pp. 213-214, 2011.
- [321] R. A. P. Altafim, R. A. C. Altafim, H. C. Basso, X. Qiu, W. Wirges und R. Gerhard, „Fluoroethylenpropylene ferroelectrets with superimposed multi-layer tubular void channels,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 133-136, 2011.
- [322] R. A. P. Altafim, X. Qiu, W. Wirges, R. A. C. Altafim, H. C. Basso, R. Gerhard, D. L. Chinaglia, W. Jenninger und J. Wagner, „Template-based fluoropolymer ferroelectrets with multiple layers of tubular channels,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, p. 4 pp, 2010.
- [323] R. A. P. Altafim, X. Qiu, W. Wirges, R. Gerhard, R. A. C. Altafim, H. C. Basso, W. Jenninger und J. Wagner, „Template-based fluoroethylenpropylene piezoelectrets with tubular channels for transducer applications,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 106, p. 014106 (5 pp), 2009.
- [324] H. C. Basso, C. V. Aquino, R. A. P. Altafim, R. A. C. Altafim und R. Gerhard-Mulhaupt, „Piezoelectricity of a single bubble formed by two oppositely charged Teflon-FEP films,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 146-149, 2006.
- [325] R. A. C. Altafim, H. C. Basso, R. A. P. Altafim, L. Lima, C. V. de Aquino, L. Goncalves Neto und R. Gerhard-Mulhaupt, „Piezoelectrets from Thermo-formed Bubble Structures of Fluoropolymer-electret Films,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 13, pp. 979-985, 2006.
- [326] R. A. C. Altafim, H. C. Basso, L. Goncalves Neto, L. Lima, R. A. P. Altafim und C. V. de Aquino, „Piezoelectricity in Multi-Air Voids Electrets,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 669-672, 2005.
- [327] J. Hillenbrand, P. Pondrom und G. M. Sessler, „Electret transducer for vibration-based energy harvesting,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 106, p. 183902 (4 pp), 2015.
- [328] Y. A. O. Assagra, R. A. C. Altafim und R. A. P. Altafim, „Thermo-formed piezoelectrets with open-tubular channels produced from water-filled FEP pads,“ *Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, pp. 648-651, 2015.
- [329] V. Leonov, C. van Hoof, M. Goedbloed und R. van Schaijk, „Charge injection and storage in single layer and multilayer inorganic electrets based on SiO₂ and Si₃N₄,“ *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Bd. 19, pp. 1253-1260, 2012.



A Auswertung der Literatur zu FEP-basierten Piezoelektreten

Tabelle A.01 zeigt eine Übersicht vieler Publikationen zu FEP-basierten Piezoelektreten. Hierbei werden nur diese Arbeiten betrachtet, welche FEP als Ladungsspeicherschicht und Hauptmaterial verwenden. Spezielle Konzepte, die auf dem triboelektrischen oder dem kapazitiven Effekt beruhen, werden hier nicht aufgeführt. Zur besseren Übersicht werden die Piezoelektrete in vier Kategorien eingeteilt, welche in Tabelle A.01 gemäß Abbildung A.01 gekennzeichnet sind:

- Bipolare Systeme mit Luftspalt und einlagigen Elektreten
- Bipolare Systeme mit Luftspalt und mehrlagigen Elektreten
- Bipolare Systeme ohne Luftspalt mit porösem Material
- Unipolare Systeme mit Luftspalt und einlagigen Elektreten

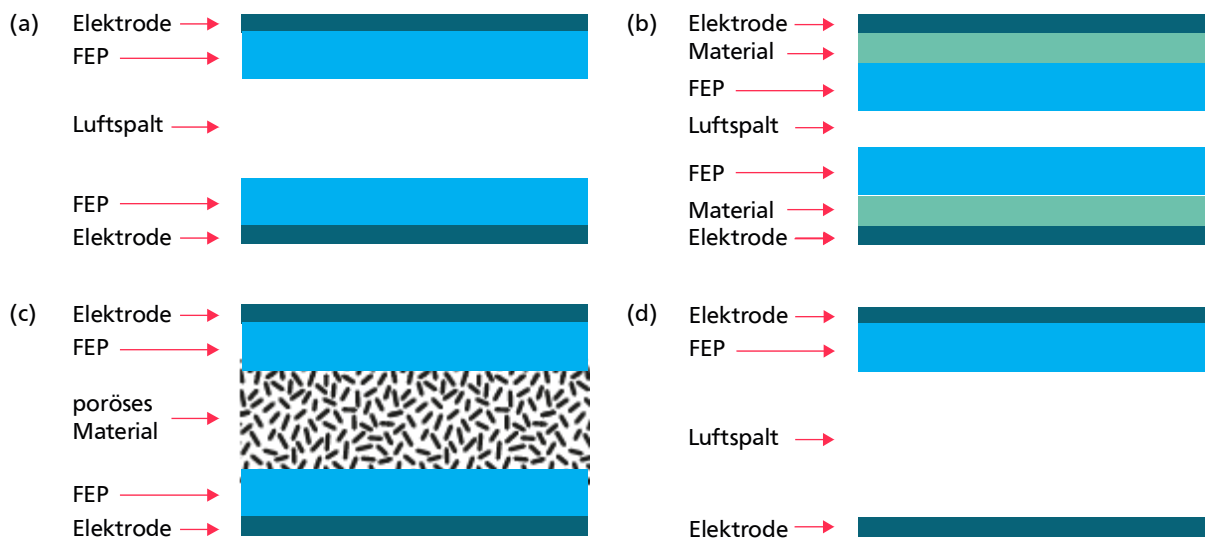


Abbildung A.01: Schaubilder zur Kennzeichnung der möglichen Piezoelektret-Typen. (a) Bipolares System mit Luftspalt und einlagigem Elektreten, (b) bipolares System mit Luftspalt und mehrlagigem Elektreten, (c) bipolares System ohne Luftspalt und porösem Material sowie (d) unipolares System mit Luftspalt und einlagigem Elektreten.

Die Werte in nachfolgender Tabelle beziehen sich stets auf das Optimum der jeweiligen Publikation. Für d_{33} -Koeffizienten entspricht dies dem höchsten quasistatisch ermittelten Wert direkt nach dem Aufladen, für das Youngsche Modul dem niedrigsten Wert. Laterale Abmessungen werden in w_a und w_p , vertikale Abmessungen in s_{Ges} und s_2 unterteilt:

- w_a : beschreibt die Breite des aktiven, mit Ladungen besetzten, Teils
- w_p : beschreibt die Breite des passiven Bereiches zwischen den aktiven Bereichen
- s_{Ges} : beschreibt die gesamte Probendicke
- s_2 : beschreibt die maximale Größe des Luftspaltes

Sollten mehrere Werte für unterschiedliche Proben angegeben sein, so spalten sich die jeweilige Zeile in der Tabelle auf. Mit * gekennzeichnete Werte basieren auf Annahmen durch vorherige Publikationen der jeweiligen Autoren.

Tabelle A.01: Übersicht aller Publikationen zu FEP-basierten Piezoelekturen.

Autor	Typ	FEP-Dicke in μm	Laterale Abmessung in μm	Vertikale Abmessung in μm	d_{33} - Koeffizient in pC/N	E- Modul in MPa	Kommentar
Shi et al. 2018 [300]	(c)	25	w_a : 10.000 w_p : 0	s_{Ges} : 1.050 s_2 : 1.000	1.000	-	Aufbau besitzt nur eine Kavität
Zhang et al. 2018 [241]	(d)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 700 s_2 : 675	19.245	-	Einsatz als Energy-Harvester im d_{33} -Modus
Zhang et al. 2018 [301]	(a)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 350 s_2 : 325	-	-	Einsatz als Energy-Harvester im d_{31} -Modus
Zhukov et al. 2018 [268]	(a)	50	w_a : 1.250 w_p : 120	s_{Ges} : 500 s_2 : 400	160	0,3	Hergestellt aus Röhren
Zhukov et al. 2018 [299]	(a)	50	w_a : 1.250 w_p : 120	s_{Ges} : 500 s_2 : 400	160	0,3	Hergestellt aus Röhren
Emmerich, Thielemann 2018 [302]	(d)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 75 s_2 : 50	1.850	-	
Wang et al. 2017 [256]	(b)	50	w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 400 s_2 : 200	7.380	-	Komplexer, fünflageriger Aufbau mit einer Lage FEP in der Mitte und zwei Luftspalte (je 100 μm)
Nepal, Altafim, Mellinger 2017 [303]	(a)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 150-400 s_2 : 50-300	-	-	Untersuchung zum Aufladeverhalten und zum Ladungsschwerpunkt
Zhang et al. 2016 [304]	(a) (c)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 82,5 s_2 : 45	307	0,25	Zwei Luftspalte (je 22,5 μm), poröses FEP als Feder
Zhang et al. 2016 [257]	(a)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 350 s_2 : 325	-	-	Einsatz als Energy-Harvester im d_{31} -Modus
Qiu, Gerhard 2016 [305]	(a)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 200 s_2 : 100	73	-	Auswirkung unterschiedlicher Atmosphären wurde untersucht
Zhang, Wu, Sessler 2015 [306]	(a)	12,5	w_a : 500 w_p : 250 w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 60-500 s_2 : 35-475	bis 3.300	0,2–0,5	Einsatz als Energy-Harvester im d_{33} -Modus
Wang, Wu, Zhang 2015 [307]	(a)	12,5	w_a : 500 w_p : 250 w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 290 s_{Ges} : 279	bis 1.000	0,32 0,21	Struktur mit gekreuzten Tunneln, Einsatz als Energy-Harvester im d_{33} -Modus
Rychkov et al. 2015 [308]	(d)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 165 s_2 : 80	140	-	Aluminiumfolie als Rückelektrode
Hillenbrand, Pondrom, Sessler 2015 [252]	(c)	25	-	s_{Ges} : 35-75 s_2 : 10-50	-	-	Einsatz als Energy-Harvester im d_{33} -Modus, kleinere Luftspalte erzeugen höhere Leistung
Assagra et al. 2015 [267]	(a)	50	w_a : 2.000 w_p : 2.000	s_{Ges} : 400 s_2 : 300	bis 550	-	Alternativer Prozess zur Strukturierung mit eingeschlossenem Wasser, kleinerer Luftspalt wird empfohlen
Araujo et al. 2015 [309]	(a)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 200 s_2 : 100	-	-	Anwendung als Drucksensor
Zhang et al. 2014 [288]	(c)	12,5	-	s_{Ges} : 177-290	1.000-2.700	0,1–0,5	

Autor	Typ	FEP-Dicke in μm	Laterale Abmessung in μm	Vertikale Abmessung in μm	d_{33} - Koeffizient in pC/N	E- Modul in MPa	Kommentar
Zhang et al. 2014 [310]	(a)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 500 w_a : 500 w_p : 250	s_{Ges} : 60-500 s_2 : 35-475	Bis 3.700	0,1–0,5	Struktur mit gekreuzten Tunneln Größere Luftspalte hatten niedri- ges E-Modul
Rychkov et al. 2014 [263]	(c)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 215 s_2 : 130	57	-	Aluminiumfolie als Rückelekt- rode
Zhang et al. 2012 [232]	(a)	12,5	w_a : 1.000 (rund)	s_{Ges} : 85-190 s_2 : 60-165	1.000-3.000	0,21	Beste Werte für dünnste Probe
Wirges et al. 2012 [311]	(a)	25	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 100 s_2 : 50	494	0,32	
Medeiros et al. 2012 [312]	(a)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 200 s_2 : 100	-	-	Einsatz als Hydrofon
Lou et al. 2012 [313]	(c)	12,5	w_a : 500 w_p : 400 w_a : 500 w_p : 200	s_{Ges} : 48-60 s_2 : 23-35	150-360	0,48- 1,07	Poröse Schicht dient als Feder für Luftspalte, je größer der aktive Bereich desto besser
Fang et al. 2012 [314]	(a)	50	w_a : 3.000 w_p : 1.000	s_{Ges} : 150 s_2 : 50	280	0,3	Laser-Bonding verwendet
Altafim et al. 2012 [315]	(a)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 200 s_2 : 100	350	1,4	Ebenfalls Versuche mit LDPE, je- doch schlechter als FEP
Altafim et al. 2012 [207]	(a)	50	w_a : 1.400- 2.500 w_p : 1.500- 2.000	s_{Ges} : 125-200 s_2 : 25-100	200 – 485	-	Parameterstudie: kleiner Luftspalt ergibt höheren d_{33} -Koeffizienzen schmalere Strukturen besitzen höheres E-Modul und höhere Re- sonanzfrequenz
Sun et al. 2011 [316] *	(c)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 200	s_{Ges} : 47,5 s_2 : 22,5	300	0,28	Poröse Schicht dient als Feder für Luftspalte
Sun et al. 2011 [317]	(c)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 200	s_{Ges} : 47,5 s_2 : 22,5	300	0,37	Poröse Schicht dient als Feder für Luftspalte
Gerard et al. 2011 [318]	(b)	50	w_a : 1.200 (rund)	s_{Ges} : 325- 1.250 s_2 : 100-500	-		Aufwändiger, nicht stabiler Pro- duktions-Prozess
Falconi et al. 2011 [266]	(a)	50	w_a : 3.500 (rund)	s_{Ges} : 400 s_2 : 225	70	-	Nicht gebondet sondern geklebt
Cao et al. 2011 [319]	(a)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 80 s_2 : 45	bis 220	0,48	Mehrlagiges System mit poröser Schicht als Feder für Luftspalte
Altafim et al. 2011 [320]	(a)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 200 s_2 : 100	275	2,5	Unterschied zwischen offenen und geschlossenen Strukturen, offene Strukturen besser (Y offen 2,5, geschlossen 3,5)
Altafim et al. 2011 [321]	(a)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 200-500 s_2 : 100-300	80-120	3,6 -6,3	Parameterstudie: Bis zu drei Kanäle übereinandern, höchster Wert für 3 Kanäle
Zhang et al. 2010 [235]	(c)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 500	s_{Ges} : 47,5 s_2 : 22,5	500	0,49- 0,76	System mit 5 Lagen steifer als 3 Lagen
Altafim et al. 2010 [322]	(a)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 250-350 s_2 : 100-200	bis 170	-	Mehrlagige Systeme betrachtet
Altafim et al. 2009 [323]	(a)	50	w_a : 1.500 w_p : 1.500	s_{Ges} : 200 s_2 : 100	160	-	

Autor	Typ	FEP-Dicke in μm	Laterale Abmessung in μm	Vertikale Abmessung in μm	d_{33} - Koeffizient in pC/N	E- Modul in MPa	Kommentar
Basso et al. 2007 [218]	(c)	50-75	-	s_{Ges} : 160	13	-	Aufwändiger Prozess
Zhang et al. 2006 [230]	(b)	12,5	w_a : 1.000 w_p : 200	s_{Ges} : 50-180 s_2 : 15-105	1300	-	Mehrlagige Systeme mit Luftspalthöhe von ca. 15 μm Bis zu 5-lagige Systeme
Basso et al. 2006 [324]	(a)	50-75	w_a : 4.000-8.000 (rund)	s_{Ges} : 200-250 s_2 : 100	-	-	Einzelne Kavität betrachtet, Einsatz als Sensor
Altafim et al. 2006 [325] *	(a)	50-75	w_a : 1.000 (rund)	-	bis 500	-	Folien werden mit Vakuum geformt
Altafim et al. 2005 [326]	(a)	50-75	w_a : 1.000 (rund)	-	bis 500	-	Folien werden mit Vakuum geformt
Altafim et al. 2003 [264]	(a)	80	-	s_{Ges} : 240 s_2 : 30	310	-	Aluminium-Folie als Elektrode, Shellac als Abstandhalter

B Software-Tool zur Prognose der Eigenschaften von Piezoelektureten

Im Rahmen einer Bachelor-Arbeit im BioMEMS-Labor der Hochschule Aschaffenburg wurde eine MATLAB-basierte Software zur Berechnung der Kenngrößen von Piezoelektureten entwickelt. Um zukünftige Entwicklungen, wie die Modellierung des Einflusses von Materialdicke und Luftspaltgröße auf das resultierende Youngsche Modul der Gesamtstruktur, direkt in die Analyse des d_{33} -Koeffizienten einfließen lassen zu können, bestand ein Modul der Arbeit in der Implementierung unterschiedlicher Funktionen zur Berechnung des Youngschen Moduls. Mit dieser Software kann nun eine beliebige lineare, quadratische oder selbst definierte Funktion, welche entweder nur von der Materialdicke oder aber zusätzlich von der Luftspaltgröße abhängt, definiert werden und der resultierende d_{33} -Koeffizient des Gesamtsystems berechnet werden. Der grundsätzliche Funktionsumfang ist in nachfolgenden Abbildung B.01, B.02 sowie B.03 dargestellt. Bei Interesse an dieser Software, kann über biomems@h-ab.de eine kostenlose Kopie angefordert werden.

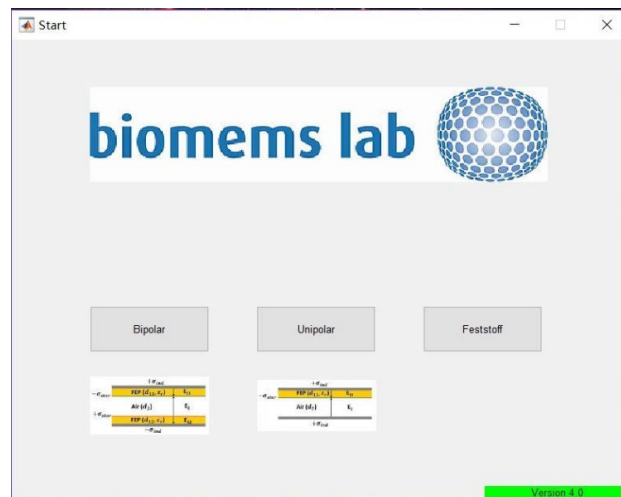


Abbildung B.01: Startbildschirm der Software mit Auswahlmöglichkeit der Analyse von bipolaren, unipolaren oder feststoff-basierten Systemen.

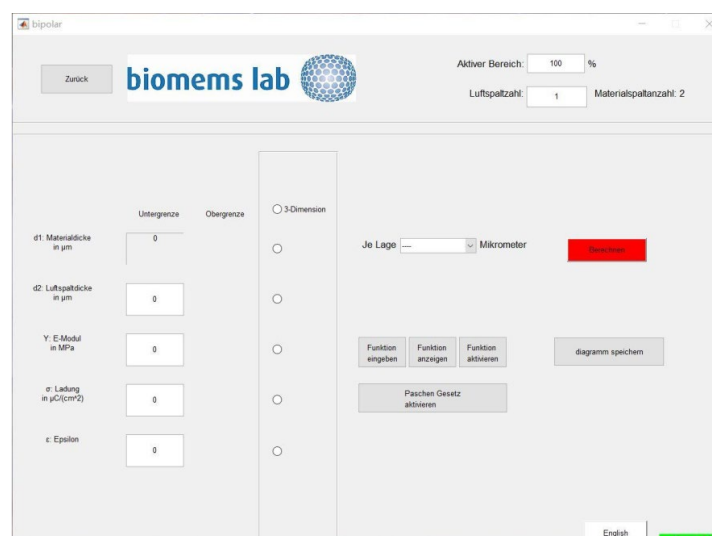


Abbildung B.02: Übersicht der Parametereingabemaske zur Berechnung des d_{33} -Koeffizienten eines bipolaren Systems. Sowohl die maximale Ladungsmenge als auch das Youngsche-Modul können über weitere Funktionen berechnet werden.

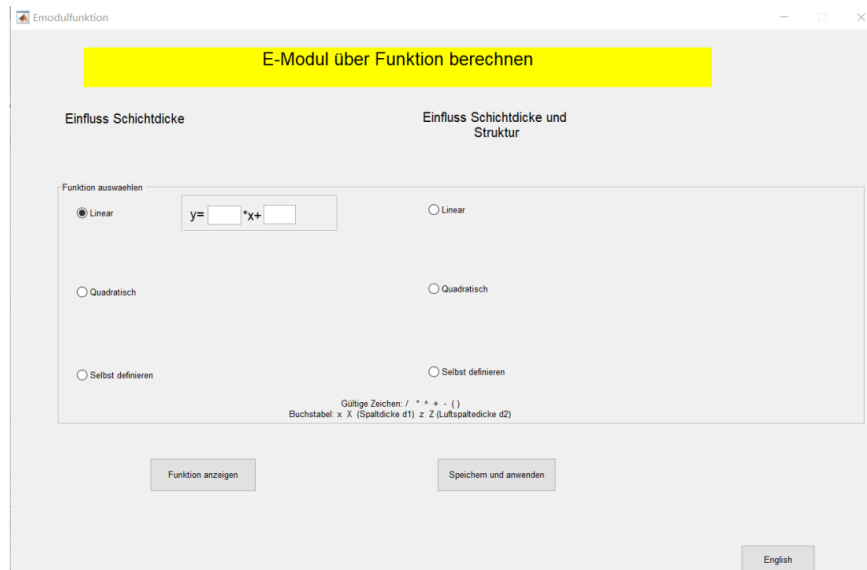


Abbildung B.03: Mögliche Funktionen zur Modellierung des Youngschen Moduls für die Berechnung des d_{33} -Koeffizienten.

C Berechnung der Materialverdünnung thermogeformter Folien

Während des Thermoforming-Prozesses kommt es in den FEP-Folien zu einer plastischen Verformung, welche eine Verdünnung des Materials zur Folge hat. Da das resultierende Youngsche Modul der produzierten Piezoelektrite stark von der Foliendicke abhängt, ist es notwendig die tatsächliche Dicke der Folie nach dem Thermoformen zu kennen. Idealerweise wird Form und Dicke der Folie stets mit Hilfe eines Mikroskops vermessen, allerdings ist es möglich die Materialdicke näherungsweise durch Berechnungen zu erhalten. Die prozentuale Elongation D einer FEP-Folie mit initialer Dicke $x_{initial} = 12,5 \mu\text{m}$ kann mit nachfolgender Formel (C.01), unter Annahme eines konstanten Volumens, berechnet werden:

$$D = 1 - \frac{x_{neu}}{x_{initial}} = 1 - \frac{A_{initial}/l_{neu}}{x_{initial}} = 1 - \frac{l_{initial}}{l_{neu}} \quad (\text{C.01})$$

mit

$A_{initial}$:	ursprünglicher Querschnitt	$[A_{initial}] = \text{m}^2$
$l_{initial}$:	ursprüngliche Länge	$[l_{initial}] = \text{m}$
l_{neu} :	neue Länge	$[l_{neu}] = \text{m}$

Wie in Unterabschnitt 6.4.2 beschrieben, kann die Länge l_{neu} der thermogeformten Struktur zwischen zwei Extremwerten schwanken, welche in Abbildung C.01 dargestellt sind:

- maximale Länge bei einem kastenförmigen Profil gemäß Abbildung C.01 (a)
- minimale Länge bei einem Profil welches durch eine Kettenlinie angenähert werden kann gemäß Abbildung C.01 (b)

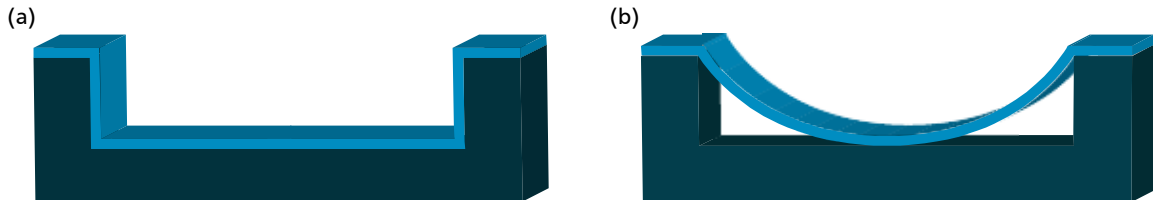


Abbildung C.01: (a) Maximale Länge und (b) minimale Länge einer thermogeformten FEP-Folie.

Die Folienlänge für Fall (a) lässt sich nach Berechnungsvorschrift (D.02) berechnen:

$$l_{neu} = l_{initial} + 2 \cdot \text{Strukturhöhe} \quad (\text{C.02})$$

Fall (b) kann, unter der Annahme, dass die Verformung einer Kettenlinie entspricht, nach (C.03) berechnet werden [259]:

$$l_{neu} = 2a \cdot \sinh\left(\frac{w_a}{2a}\right) \quad (\text{C.03})$$

mit

w_a :	laterale Strukturbreite	$[w] = \text{m}$
a :	Kugelradius in Strukturmitte	$[a] = \text{m}$

Da die Berechnung des Kugelradius a nur mit numerischen Verfahren möglich ist, wird iterativ für die jeweilige Strukturhöhe der richtige Kugelradius bestimmt und mit diesem Wert die Berechnung von l_{neu} durchgeführt. Als Zusammenhang zwischen der maximalen Durchbiegung für eine Strukturhöhe h und dem zugehörigen Kugelradius kann Formel (C.04) herangezogen werden [259]:

$$h = a \cdot \cosh\left(\frac{w_a}{2a}\right) - a \quad (\text{C.04})$$

So konnten die maximalen und minimalen Elongationen gemäß (C.01) berechnet werden. Exemplarisch sind in Abbildung C.02 Seilkurven für eine Strukturbreite von $w_a = 1.000 \mu\text{m}$ dargestellt:

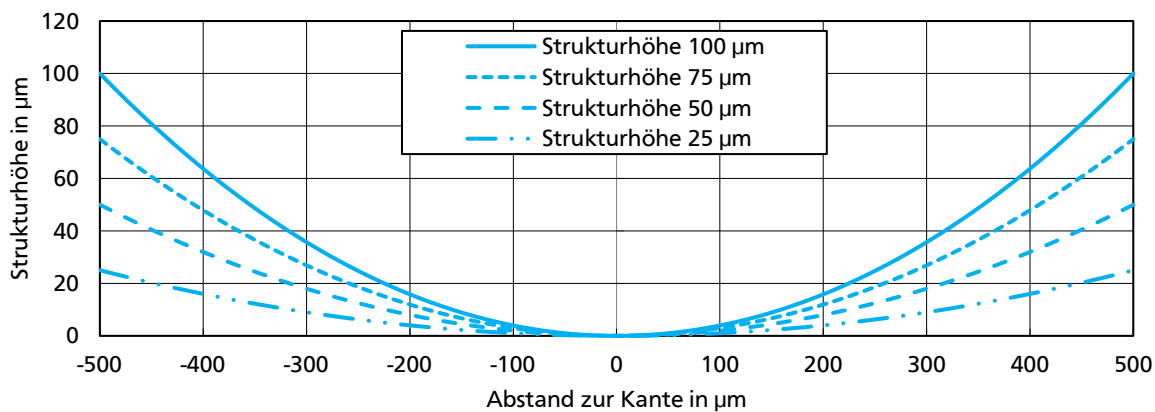


Abbildung C.02: Form möglicher Seilkurven für eine Strukturbreite von $1.000 \mu\text{m}$. Abhängig von der Strukturhöhe ergeben sich bei einer festen Breite unterschiedliche Seilkurven, die es erlauben, den für die Berechnung notwendigen Kugelradius a zu bestimmen. Je niedriger die Strukturhöhe ist, desto flacher verläuft die Kurve, was mit einem größeren Kugelradius einhergeht. Die jeweiligen Seilkurven stellen dabei die minimale Elongation einer thermogeformten Folie dar.

Mit dem oben gezeigten Vorgehen lassen sich die prozentualen Elongationswerte für Tabelle 6.04 aus Unterabschnitt 6.4.2 bestimmen.

D Technische Spezifikationen der verwendeten Materialien

Zur besseren Übersichtlichkeit sind die jeweiligen technischen Spezifikationen bzw. technische Datenblätter in Form von Hyperlinks in nachfolgender Tabelle D.01 hinterlegt:

Tabelle D.01: Übersicht der technischen Spezifikationen der verwendeten Materialien zum Stand vom 12.01.2019.

#	Material	Hersteller	Hyperlink
01	PPP-NCH-R Cantilever	Nanosensors	https://www.nanosensors.com/PointProbe-Plus-Non-Contact-Tapping-Mode-High-Resonance-Frequency-Reflex-Coating-afm-tip-PPP-NCHR
02	Gold-Nanopartikel	Particular	https://www.strem.com/uploads/technical_notes/79-0416tech.pdf
03	FEP-Folie	Lohmann	https://www.chemours.com/Teflon_Industrial/en_US/assets/downloads/h55008_FEP_Film_Properties_Bulletin.pdf

#	Chemikalien	Hersteller	Hyperlink
04	TI Prime Haftvermittler	MicroChemicals	https://www.microchemicals.net/micro/tds_ti_prime.pdf
05	HMDS	Sigma-Aldrich	https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440191?lang=de&region=DE
06	Aluminium Ätze	MicroChemicals	https://www.microchemicals.com/micro/msds/TF_TDS_SPEC/SPEC/spec_TechniEtch_AI80_MOS.pdf
07	AZ Developer	Merck	https://www.microchemicals.com/micro/az_developer.pdf
08	AZ Remover	MicroChemicals	https://www.microchemicals.com/de/produkte/remover_stripper/az_100_remover.html

#	Fotolacke	Hersteller	Hyperlink
09	SU-8-100	MicroChem	http://www.microchem.com/pdf/SU8_50-100.pdf
10	AZ MIR 701	Merck	https://www.microchemicals.com/micro/mir7011.pdf
11	PMMA 950k	ALLRESIST	https://www.allresist.de/wp-content/uploads/2015/12/allresist_produkinfos_ar-p630_deutsch.pdf

E Berechnung der Kapazität unipolarer Piezoelektrete

Wie bereits in Anhang C erläutert, kann die Form der thermogeformten Kavitäten zwischen zwei Extremwerten schwanken. Somit ist es möglich die Kapazität solcher Strukturen abhängig von Form, Materialdicke s_1 , Luftspaltgröße s_2 , Strukturbreite w_a und dem Verhältnis zwischen elektrisch aktiver und passiver Fläche α zu berechnen. Für den einfacheren Fall des kastenförmigen Profils lässt sich die flächenbezogene Kapazität C_{Form}^* im unipolaren Aufbau gemäß Gleichung (E.01) als Parallelschaltung der spezifischen Einzelkapazitäten des aktiven $C_{Form,aktiv}^*$ und des passiven Bereichs $C_{Form,passiv}^*$ berechnen:

$$C_{Form}^* = \alpha \cdot C_{Form,aktiv}^* + (1 - \alpha) \cdot C_{Form,passiv}^* \quad (E.01)$$

mit

α : Faktor des aktiven Bereiches ($0 < \alpha < 1$) $[\alpha] = 1$

Zur Berechnung der Einzelkapazitäten werden Formeln (E.02) sowie (E.03) verwendet, wobei zur einfacheren Handhabung die Stege des kastenförmigen Profils nicht separat berücksichtigt werden:

$$\frac{1}{C_{Kasten,aktiv}^*} = \frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \frac{1 \text{ cm}}{w}} \cdot \left(\frac{1}{\frac{1 \text{ cm}^2}{s_2}} + \frac{1}{\varepsilon_{FEP} \cdot \frac{1 \text{ cm}^2}{s_1}} \right) \quad (E.02)$$

$$C_{Kasten,passiv}^* = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{FEP} \cdot \frac{1 \text{ cm}^2}{s_1} \quad (E.03)$$

Für die Berechnung des Kettenlinien-Profils kann eine ähnliche Herangehensweise verwendet werden, jedoch ist es für $C_{Kettenlinie,aktiv}^*$ notwendig entlang des Profils infinitesimal kleine Stücke zu integrieren. Diese Teilkapazitäten werden gemäß (E.02) ebenfalls als Reihenschaltung berechnet:

$$\frac{1}{C_{Kettenlinie,aktiv}^*} = \int_{s_{2,w(x)=0}}^{s_{2,w(x)=w}} \left[\frac{1}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{FEP} \cdot \frac{1 \text{ cm}}{w}} \cdot \left(\frac{1}{\frac{1 \text{ cm} \cdot w(x)}{s_{2,w(x)}}} + \frac{1}{\varepsilon_{FEP} \cdot \frac{1 \text{ cm} \cdot w(x)}{s_1}} \right) \right] \quad (E.04)$$

Mit diesen Berechnungsformeln ist es nun möglich die jeweiligen flächenbezogenen Kapazitäten der beiden Formen zu berechnen und daraus die jeweiligen Kapazitäten für beliebig große Proben zu errechnen. Anwendung finden die Formeln in Unterabschnitt 6.6.3, Tabelle 6.13, zur Berechnung der erwarteten Kapazität der einzelnen Proben der Versuchsreihen.

Publikationsliste

- 2020 F. Emmerich and C. Thielemann: Miniaturization of unipolar piezo-electrets – an examination of the effects of lateral and vertical miniaturization on their electric properties, in Vorbereitung, einzureichen bei Advanced Energy Materials, 2020.
- 2020 P. Ripka, M. Mirzaei, A. Chirtsov, J. Uhrig, F. Emmerich, C. Thielemann, M. Pashchenko and J. Hejtmanek: Demagnetization coefficient and effective permeability of nanowires and nanowire arrays, in Vorbereitung, einzureichen bei IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2020.
- 2018 D. Flachs, F. Emmerich, G.-L. Roth, R. Hellmann and C. Thielemann: Laser-bonding of FEP/FEP interfaces for a flexible manufacturing process of ferroelectrets, The 18th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications - PowerMEMS 2018, Daytona Beach, USA, 2018.
- 2018 A.-C. Probst, T. Begou, T. Döhring, S. Zeising, M. Stollenwerk, J. Stadtmüller, F. Emmerich and J. Lumeau: Coating stress analysis and compensation for iridium-based x-ray mirrors, Applied Optics, Volume 57, 2018.
- 2018 A. Büttner, A.-C. Probst, F. Emmerich, C. Damm, B. Rellinghaus, T. Döhring, M. Stollenwerk: Influence of sputtering pressure on microstructure and layer properties of iridium thin films, Thin Solid Films, 2018.
- 2018 J. Uhrig and F. Emmerich: Study on different template-based production processes for magnetic nanowires, 22nd International Student Conference on Electrical Engineering POSTER 2018, Prag, Tschechien, 2018.
- 2018 A.-C. Probst, M. Stollenwerk, F. Emmerich, A. Büttner, S. Zeising, J. Stadtmüller, F. Riethmüller, V. Stehlikova, M. Wenb, L. Proserpio, C. Damm, B. Rellinghaus and T. Döhring: Influence of sputtering pressure on the nanostructure and the X-ray reflectivity of iridium coatings, Surface and Coatings Technology, Volume 343, Pages 101-107, 2018.
- 2017 F. Emmerich and C. Thielemann: Optimizing dimensions of unipolar Teflon-FEP piezoelectrets with micro-system-technology, The 17th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications - PowerMEMS 2017, Kanazawa, Japan, 2017.
- 2017 T. Döhring, A.-C. Probst, F. Emmerich, M. Stollenwerk, V. Stehlikova, P. Friedrich and C. Damm: Development of iridium coated X-ray mirrors for astronomical applications, Proc. SPIE 10399, Optics for EUV, X-Ray, and Gamma-Ray Astronomy VIII, 2017.
- 2017 T. Döhring, A.-C. Probst, M. Stollenwerk, F. Emmerich, V. Stehlikova and A. Inne-man: Prototyping iridium coated mirrors for X-ray astronomy, Proc. SPIE 10235, EUV and X-ray Optics: Synergy between Laboratory and Space V, 2017.
- 2017 F. Emmerich and S. Ciba: Thin-film Micro-Heater for Fusion Bonding of Teflon-FEP foils, 21th International Student Conference on Electrical Engineering POSTER 2017, Prag, Tschechien, 2017.

-
-
- 2017 A.-C. Probst, T. Döhring, F. Emmerich, M. Stollenwerk, F. Riethmüller, V. Stehlikova, M. Wen and L. Proserpio: Correlation between nanostructure and X-ray reflectivity of iridium coatings, Spring Meeting of the European Materials Research Society, Strasbourg, Frankreich, 2017.
- 2016 F. Emmerich and C. Thielemann: Real-space measurement of potential distribution in PECVD-ONO electrets by Kelvin-Probe-Force-Microscopy, Nanotechnology, 2016, Volume 27, Number 20.
- 2015 F. Emmerich and C. Thielemann: Patterning of PMMA by Gold-Nanoparticle initiated localized Decomposition, 5th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-Nano, Changchun, China, 2015.
- 2015 C. Nick, C. Hock, F. Emmerich, S. Belle, T. Asmus, T. Loose, K.-H. Wienand and C. Thielemann: Ultrathin Gold as Sensor Platform for Biomolecules, 5th International Conference on Manipulation, Manufacturing and Measurement on the Nanoscale, 3M-Nano, Changchun, China, 2015.
- 2014 F. Emmerich and C. Thielemann: Direct Visualization of Stored Charges in PECVD ONO-Layers by Kelvin-Probe-Force-Microscopy, 15th International Symposium on Electrets ISE, Baltimore, USA, 2014.

Betreute Arbeiten im BioMEMS-Labor der Hochschule Aschaffenburg

- 2018 Z. Zeng, Bachelorarbeit, Evaluierung der optimalen Strukturgrößen von FEP-basierten Piezoelekturen
- 2018 A. Seifert, Masterarbeit, Sensorik auf Basis von polymerbasierten Mikro-Energy-Harvester, durchgeführt im Labor für Schaltungstechnik
- 2018 J. Uhrig, Masterarbeit, Integration of nano- and microstructures in a magnetic MEMS energy harvester
- 2017 J. Stoll, Bachelorarbeit, Designoptimierung von Teflon-basierten Micro-Energy-Harvestern
- 2016 A. Matthias, Masterarbeit, Closed loop Schnittstelle zwischen elektrogenen Zellen und MEA Chip (betreut mit R. Bestel)
- 2016 D. Maaß, Bachelorarbeit, Auswirkungen der Miniaturisierung auf die Eigenschaften FEP-basierter Micro Energy Harvester
- 2016 O. Smolin, Bachelorarbeit, Herstellung flexibler Elektrodenarrays auf PDMS Substraten
- 2014 C. Hock, Masterarbeit, Entwicklung eines Glukosesensors auf Basis eines resistiven Sensorprinzips (betreut mit C. Nick)
- 2014 C. Polt, Masterarbeit, Etablierung eines Biosensor-Chips für die Messung von Zellkulturmedium-Parameter (betreut mit C. Nick)
- 2014 J. Zink, Bachelorarbeit, Herstellung und Charakterisierung mikromechanischer Biegebalken durch anisotropes Ätzen von Silizium (betreut mit C. Nick)
- 2014 P. Bathon, Bachelorarbeit, Verringerung der Auflösung konventioneller Belichtungsmethoden durch „Phase-Shift-Lithography“ zur Herstellung metallischer Nanostrukturen (betreut mit C. Nick)

Wissenschaftlicher Werdegang

Florian Emmerich
geboren am 24. Juni 1986 in Aschaffenburg

Studium

- 2010-2011 Hochschule Aschaffenburg,
Elektro- und Informationstechnik,
Abschluss: Master of Engineering (M. Eng.) – Note: 1,0
Thema der Masterarbeit:
Elektrostatische Nanostrukturierung von Elektretmaterialien mit Hilfe eines Raster-Kraft-Mikroskops
- 2008-2010 Hochschule Aschaffenburg,
Wirtschaftsingenieurwesen,
Abschluss: Bachelor of Engineering (B. Eng.) – Note: 1,2
Thema der Bachelorarbeit:
Entwicklung eines magnetischen Wellengetriebes

Berufliche Tätigkeit

- 2011-2019 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Technische Hochschule Aschaffenburg,
BioMEMS-Labor

Praktika

- 2009 Schüssler Holding, Großwallstadt
- 2008-2009 Studium mit vertiefter Praxis bei CibaVision GmbH, Großwallstadt
- 2007 GIS AG, Karlstein